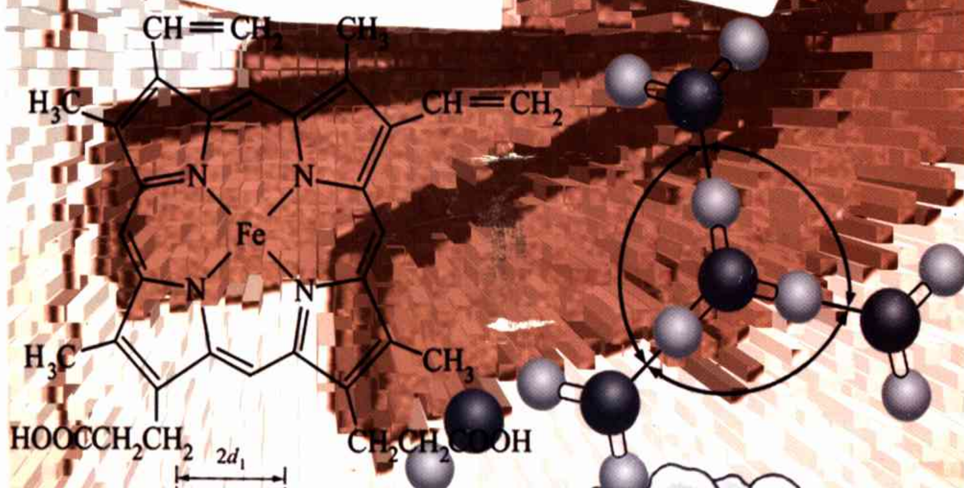


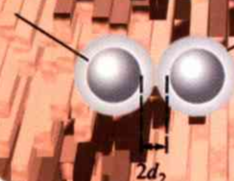
# اصول شیمی تجزیه







داگلاس اِی. اسکوگ، دونالد ام. وست،
اف. جیمز هالر




ترجمهٔ دکتر عبدالرضا سلاجقه،
دکتر محمدرضا حاج محمدی

# اصول شیمی تجزیه

داگلاس اِی. اسکوگ، دونالد ام. وست، اف. جیمز هالر

ترجمهٔ

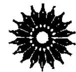
دکتر عبدالرضا سلاجقه، دکتر محمدرضا حاج‌محمدی

مرکز نشر دانشگاهی، تهران

انتشـــارات علمی کالج
سنندج خ پاسداران مجتمع
تجاری کردستان طبقه همکف واحد ۱۶۱و۱۶۲
تلفن:۳۲۳۷۲۳۷-۰۸۶-۳۲۹۱ فاکس:۳۲۳۵۷۹۶

شیمی و مهندسی شیمی
۱۳۵

مرکز نشر دانشگاهی
۱۱۷۹



*Analytical Chemistry*
Sixth Edition
Douglas A. Skoog, Donald M. West, F. James Holler
Saunders College Publishing

*اصول شیمی تجزیه*
تألیف داگلاس اِی. اسکوگ، دونالد اِم. وست، اف. جیمز هالر
ترجمهٔ دکتر عبدالرضا سلاجقه، دکتر محمدرضا حاج‌محمدی
ویراستهٔ دکتر عبدالرضا سلاجقه
طراح جلد: نسرین صدری وانق‌سفلی


مرکز نشر دانشگاهی، تهران
چاپ اول ۱۳۸۳
تعداد ۲۰۰۰
لیتوگرافی: عابد
چاپ و صحافی: معراج





فهرست‌نویسی پیش از انتشار کتابخانهٔ ملی جمهوری اسلامی ایران

اسکوگ، داگلاس آروید، ۱۹۱۸ - م. Skoog, Douglas Arvid
اصول شیمی تجزیه / داگلاس ای. اسکوگ، دونالد ام. وست، اف. جیمز هالر؛ ترجمهٔ عبدالرضا سلاجقه، محمدرضا حاج‌محمدی. ــ تهران: مرکز نشر دانشگاهی، ۱۳۸۳.
ده، ۱۰۰۸ ص. ــ (مرکز نشر دانشگاهی؛ ۱۱۷۹. شیمی و مهندسی شیمی؛ ۱۳۵)
ISBN 964-01-1179-1
فهرست‌نویسی بر اساس اطلاعات فیپا.
عنوان اصلی: Analytical chemistry: an introduction, 6th ed.
۱. شیمی تجزیه ـ کیفی. الف. وست، دونالد West, Donald M. ب. هالر، جیمز Holler, F. James. ج. سلاجقه، عبدالرضا، ۱۳۱۴ ــ ، مترجم. د. حاج‌محمدی، محمدرضا، ۱۳۲۶ ــ ، مترجم. ه. مرکز نشر دانشگاهی. و. عنوان.
۶الف۵الف/۲/QD۱۰۱ ۵۴۳/۱
۱۳۸۳
کتابخانهٔ ملی ایران ۳۴۷۷۳ ـ ۸۳م

بسم‌الله‌الرحمن‌الرحیم

## فهرست

| عنوان | صفحه |
|---|---|

| عنوان | صفحه |
|---|---|

عنوان | صفحه

| عنوان | صفحه |
| --- | --- |

عنوان | صفحه

عنوان | صفحه

| عنوان | صفحه |
|---|---|

عنوان | صفحه

## پیشگفتار

چاپ ششم *اصول شیمی تجزیه: یک مقدمه*، مانند چاپهای قبلی متن خلاصه‌شده‌ای از کتاب درسی دیگر مؤلفان، *مبانی شیمی تجزیه است*. خوانندگان عمدهٔ چاپهای قبل این کتاب درسی دانشجویان رشته‌هایی مانند طب، زیست‌شناسی، زمین‌شناسی، مهندسی و علوم‌طبیعی بوده‌اند که تنها شرکت آنها در شیمی تجزیه یک درس مقدماتی در یک نیمسال یا در یک چهارم سال در تجزیهٔ کمّی محدود می‌شود. این کتاب درسی همچنین در درس سال دوم کارشناسی برای دانشجویان با گرایش شیمی که در آن به تعدادی آزمایشهای آزمایشگاهی با جزئیات کم و برخورد توصیفی بیشتری با موضوعات پرداخته شده است به‌کار برده می‌شود. در نهایت از این کتاب درسی در دروس آزمایشگاهی سال اول کارشناسی استفاده شده است. این چاپ نیز برای خوانندگان طراحی شده است.

## هدفها

هدف عمدهٔ این کتاب درسی ایجاد یک زمینهٔ بسیار دقیق در آن اصول شیمیایی است که در شیمی تجزیه از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند. هدف دوم پروراندن درک دانشجو از وظیفهٔ شکل قضاوت در مورد صحّت و دقت داده‌های تجربی است و اینکه نشان دهیم چگونه می‌توان این قضاوتها را با استفاده از روشهای آماری دقیقتر کرد. هدف سوم آشناکردن دانشجو با گسترهٔ وسیعی از فنون جدید شیمی تجزیه است. هدف‌نهایی آموزش آن بخشی از مهارتهای آزمایشگاهی به دانشجویان است که به توانایی آنها در به‌دست‌آوردن داده‌های تجزیه‌ای با کیفیت بالا، اعتماد به‌نفس می‌بخشد.

## محتوای کتاب

مطالب این کتاب جنبه‌های هم مبانی و هم عملی تجزیهٔ شیمیایی را دربرمی‌گیرد. سه فصل اول مقدمه‌ای بر رشتهٔ شیمی تجزیه و مروری بر استوکیومتری بنیادی و شیمی تعادلی در اختیار می‌گذارد. سپس صحّت، دقّت و کاربردهای آماری در مورد برخورد با داده‌ها در فصلهای ۴ و ۵ بررسی می‌شود. فصل ۶ بازنگری خلاصه‌ای از نظریه و کاربرد روشهای وزن‌سنجی تجزیه در

اختیار می‌گذارد. سپس یک روش اسلوبمند برای حل مسائل تعادلهای چندگانه و بررسی اثر الکترولیتها بر تعادلها در فصلهای ۷ و ۸ ارائه می‌شود. در فصلهای ۹ تا ۱۷ اصول نظری و عملی روشهای تیترسنجی تجزیه را بررسی می‌کنیم. دو فصل بعدی به روشهای الکترو آنالیتیکی اختصاص یافته است. فصلهای ۲۰ تا ۲۴ مطالبی در روشهای طیف‌بینی مختلف تجزیه در اختیار می‌گذارند. در فصلهای ۲۵ تا ۲۷ جداسازیهای شیمیایی بررسی می‌شوند که در آنها فصل ۲۵ به استخراج و تبادل یونی و فصلهای ۲۶ و ۲۷ به کروماتوگرافی اختصاص یافته است. در نهایت، فصلهای ۲۸ و ۲۹ مباحث مربوط به وسایل و انجام عملیات تجزیهٔ شیمیایی و روشهای کاری مبسوط برای انجام تجزیه‌های گوناگونی را در اختیار می‌گذارند.

## ویژگیها

نکته‌های بسیاری در این کتاب درسی آورده شده‌اند تا به یادگرفتن کمک کنند و وسیلهٔ آموزشی چند منظوره‌ای در اختیار بگذارند.

### سازماندهی

*اصول شیمی تجزیه*: یک مقدمه پیشرفتی تدریجی از موضوعات نظری به عملی در شیمی تجزیه در اختیار می‌گذارد. هر فصل به‌صورت یک واحد آموزشی تنظیم شده است؛ بسیاری از فصلها را می‌توان به‌صورت تنها و مستقل مطرح کرد و لذا مربی این امکان را دارد که با توجه به دقت و منابع، موضوعاتی را اضافه یا حذف کند.

### سطح ریاضیات

به‌طور کلی، گسترش اصول نظری مبتنی بر جبر دبیرستانی است و به حساب دیفرانسیل و انتگرال نیازی نیست.

### معادله‌های مهم

معادله‌هایی راکه با اهمیت تشخیص داده‌ایم درکادر آمده است تا هم تأکیدی بر آنها باشد و هم مرور آنها آسانتر شود.

### مثالهای حل‌شده

تعداد زیادی از مثالهای به‌دقت حل‌شده نقشی کمکی در درک اصول شیمی تجزیه دارند. این مثالها همچنین به‌عنوان الگوهایی برای سؤالات و مسائلی که در پایان هر فصل یافت می‌شوند عمل می‌کنند.

## سؤالات و مسائل

مجموعهٔ بزرگی از مسائل و سؤالات در پایان تمام فصلها، به استثنای فصل اول و دو فصل آخر گنجانده شده است. جواب تقریباً نیمی از مسائل و سؤالات در پایان کتاب آمده است.

## نکته‌ها

یک سری از *نکته‌های* برجسته در داخل کادر در سرتاسر این کتاب یافت می‌شود. این *نکته‌ها* شامل استخراج معادلات، توضیح نکات نظری دشوار و کاربردهای جالب شیمی تجزیه در جهان امروزی است.

## پیوستها و صفحات انتهایی

در این پیوستها، جدول ثابتهای تعادل و پتانسیلهای استاندارد آمده است. در اینجا مطالب مربوط به کاربرد اعداد نمایی و لگاریتم، روش کمترین توانهای دوم برای استخراج منحنیهای درجه‌بندی و محاسبات حجم‌سنجی با استفاده از نرمالیته و وزن هم‌ارز (اصطلاحاتی که در خود کتاب به‌کار گرفته‌نشده‌اند) نیز ضمیمه شده است. صفحات انتهایی یک نگارهٔ تمام رنگی از شناساگرهای رنگی، یک تصویر رنگی از طیف الکترومغناطیسی، یک جدول از جرمهای اتمی، یک جدول از جرمهای مولی ترکیبات مورد توجه خاص در شیمی تجزیه در یک جدول تناوبی در اختیار می‌گذارند.

## تغییرات در چاپ ششم

خوانندگان چاپ پنجم تغییرات زیادی را نه تنها در محتوی، بلکه در قالب و سبک چاپ ششم ملاحظه خواهند کرد.

## فهرست مطالب

فصل آمار با افزایش بخشهای جدیدی که با مقایسهٔ دو میانگین نمونه و یک میانگین نمونه با میانگین جمعیت سروکار دارد، تقویت شده است.

- چند استخراج معادله را در بخش نکته‌ها قرار داده‌ایم تا مربی در تعیین تکلیف مواد مختار باشد.
- بخشهای مختصری در اتم‌سازهای اتمی گرمابرقی و منابع پلاسما اضافه کرده‌ایم.
- بخشهای در چاپ پنجم راکه به کاربردهای کامپیوتری اختصاص یافته بود حذف کرده‌ایم، زیرا یک کتاب کمک آموزشی توسط یکی از مؤلفان اکنون در دسترس است که به‌دانشجو اجازه

می‌دهد تا بسیاری از محاسبات شیمی تجزیه را به‌سرعت و بادقت با مت‌کد[1] که یک دفتر یادداشت ریاضی، ابزار محاسبه‌ای و معادله حل‌کن تجاری است، انجام دهد. این کتاب دانشجو را با برنامهٔ سینتاکس[2] مورد نیاز برای انجام محاسبات آماری، حل سیستم معادلات تعادلی، انجام تجزیهٔ کمترین توانهای دوم، تجزیهٔ مخلوطهای چندجزئی با به‌کارگیری رگرسیون خطی چندگانه و انجام بسیاری از کارهای نموداری و محاسبه‌ای دیگر آشنا می‌سازد.

● تعدادی نکتهٔ جدید نیز اضافه کرده‌ایم که اکثر آنها چاشنی زیست طبی و زیست‌محیطی دارند. مثلاً، در فصل ۱ خلاصه‌ای از مراحل در یک تجزیهٔ نوعی را آورده‌ایم که حالت بررسی موردی مسموم‌شدن تصادفی آهوان با یک علف‌کش را به‌خود می‌گیرد. اصول عیارگیری ایمن‌شناسی ذکرشده با جزئیات در *نکته‌ای* دیگر، مثالی عالی از کاربرد زیرکانهٔ روشهای تعادلی برای تعیین بسیاری از آنالیتهای مهم طبی را ارائه می‌کند. باز در نکتهٔ دیگری باران اسیدی و ظرفیت بافری دریاچه‌ها را بحث می‌کنیم.

این نکته‌ها و *نکته‌های* دیگر دانشجو را بااهمیت شیمی تجزیه در رشته‌هایی مانند زیست‌شناسی، زیست شیمی، طب، فن‌آوری طبی، زمین‌شناسی و علوم زیست‌محیطی آشنا می‌سازند.

## قالب و سبک

به کوشش خود ادامه داده‌ایم تا این کتاب بهتر قابل خواندن شود و مورد توجه دانشجویان قرار گیرد. در سرتاسر کتاب سعی کرده‌ایم تا از جملاتی کوتاه‌تر، کلماتی ساده‌تر و صدایی رساتر استفاده کنیم.

● تا حد امکان از کاربرد زبان نامفهوم و سر واژه‌ها دوری جسته‌ایم. استفاده از یادداشتهای حاشیه‌ای را برای تأکید بر تعریفها و مفاهیم برجسته توسعه داده‌ایم. این گونه یادداشتها را همچنین برای شکلها و تصاویری از تجهیزات، یادداشتهای تاریخی و سؤالات تفکرآمیز به‌کار برده‌ایم.

● مجموعه‌ای از صفحات رنگی اضافه کرده‌ایم تا تغییرات رنگی و ساز پدیده‌های مهم شیمیایی در شیمی تجزیه را نشان دهیم.

---

1. Mathcad    2. syntax

# ۱

# مقدمه

شیمی تجزیه شامل جداسازی، شناسایی و تعیین مقادیر نسبی اجزای سازندهٔ نمونه‌ای از ماده است. تجزیهٔ کیفی ماهیت شیمیایی *آنالیتها* را مشخص می‌سازد. تجزیهٔ کمی مقدار یک یا چند آنالیت را به صورت عددی به دست می‌دهد. بنابراین، قبل از اینکه بتوان یک تجزیهٔ کمّی انجام داد، اطلاعات کیفی مورد نیاز است. مرحلهٔ جداسازی معمولاً قسمتی الزامی از هر تجزیهٔ هم کیفی و هم کمّی است.

---

**اجزای سازندهٔ نمونه‌ای را که قرار است تعیین شوند اغلب *آنالیت* می‌نامند.**

---

در این کتاب عمدتاً با روشهای کمّی تجزیه و روشهای جداسازی تجزیه‌ای سر و کار داریم. با این حال، گاهی به روشهای کیفی نیز اشاره‌ای خواهیم داشت.

## ۱ الف. نقش شیمی تجزیه در علوم

شیمی تجزیه نقش اساسی در توسعهٔ علوم بازی کرده است. مثلاً، در سال ۱۸۹۴ ویلهلم استوالد نوشت:

> شیمی تجزیه، یا هنر شناسایی اجسام مختلف و تعیین اجزای سازندهٔ آنها موقعیتی بارز در بین کاربردهای علوم دارد، زیرا ما را قادر می‌سازد به سؤالاتی جواب دهیم که هنگام به‌کارگیری فرایندهای شیمیایی برای هدفهای علمی و تکنیکی با آنها مواجه می‌شویم. اهمیت والای آن باعث شده است تا از اوایل تاریخچهٔ شیمی به طور جدی پرورانده شود و اسناد آن شامل قسمت عمده‌ای از کارهای کمّی است که در کل قلمرو علوم بخش شده است.

از سال ۱۸۹۴ شیمی تجزیه از هنر به صورت علم با کاربردهایی در صنعت، طب و تمام رشته‌های علوم درآمده است. برای توضیح این امر چند مثال را بررسی می‌کنیم. قسمت در میلیون هیدروکربنها، اکسیدهای نیتروژن، و کربن مونوکسید در گازهای خروجی از ماشینهای سواری مؤثربودن وسایل کنترل مه‌دود را تعیین می‌کند. اندازه‌گیریهای کمّی برای کلسیم یونیده در سرم خون به تشخیص مرض پاراتیرویید در اشخاص مریض کمک می‌کند. تعیین کمّی محتوای نیتروژن مواد خوراکی محتوای پروتئین و لذا ارزش غذایی آنها را مشخص می‌سازد. تجزیهٔ فولاد طی تولید آن، تنظیم غلظت عناصری مانند کربن، نیکل و کروم را برای تولید محصولی که استحکام، سختی، مقاومت در برابر خوردگی و مفتولپذیری مورد نظر را داشته باشد، ممکن می‌سازد. مخازن گاز خانگی همواره برای محتوای مرکاپتان آنها نظارت می‌شوند تا مطمئن شویم که گاز یک بوی زنندهٔ کافی دارد تا هنگام نشتهای خطرناک به صورت هشداردهنده عمل کند. کشاورزان امروزی کودها و برنامه‌های آبیاری خود را طوری تنظیم می‌کنند تا نیازهای متغیر گیاهان طی فصل رشد هماهنگی داشته باشند. کشاورزان نیازها را از تجزیه‌های کمّی خود گیاهان و خاکی که گیاهان در آن رشد می‌کنند، تخمین می‌زنند.

اندازه‌گیریهای تجزیه‌ای کمّی همچنین نقشی اساسی در بسیاری از بخشهای پژوهشی در شیمی، زیست‌شیمی، زیست‌شناسی، زمین‌شناسی و سایر علوم دارند. مثلاً، شیمیدان مکانیسم واکنشهای شیمیایی را از طریق بررسی سرعت واکنش مشخص می‌سازد. سرعت مصرف واکنش‌دهنده‌ها یا تشکیل محصولات در یک واکنش شیمیایی از اندازه‌گیریهای کمّی انجام شده در فواصل زمانی مختلف محاسبه می‌شود. تجزیه‌های کمّی برای یونهای پتاسیم، کلسیم و سدیم در سیال بدن حیوانات به فیزیولوژی‌دان این اجازه را می‌دهند تا نقشی را که این یونها در رسانش علامتهای عصبی و انقباض یا انبساط عضلات بازی می‌کنند مطالعه کند. علوم مواد تا حد زیادی به تجزیه‌های کمّی ژرمانیم و سیلیسیم بلورین در مطالعات آنها در رفتار وسایل نیم‌رسانا وابسته است. ناخالصیها در این وسایل در گسترهٔ غلظتی $۱ \times ۱۰^{-۶}$ تا $۱ \times ۱۰^{-۱۰}$ درصد قرار دارند. باستان‌شناسان منابع شیشه‌های آتشفشانی (ابسیدیان) را از غلظت عناصر کهاد نمونه‌های برداشته‌شده از مکانهای مختلف شناسایی می‌کنند. این اطلاعات به نوبت خود ردیابی راههای تجاری ماقبل تاریخ ابزار و وسایل جنگی ساخته‌شده از ابسیدیان را ممکن می‌سازند.

بسیاری از شیمیدانها و زیست‌شیمیدانها قسمت عمده‌ای از وقت خود را در آزمایشگاه به جمع‌آوری اطلاعات کمّی دربارهٔ سیستمهای مورد نظر خود اختصاص می‌دهند. برای چنین پژوهشگرانی، شیمی تجزیه به عنوان وسیله‌ای برای کوششهای علمی آن به‌کار گرفته می‌شود.

## ۱ ب. دسته‌بندی روشهای کمّی تجزیه

نتایج یک تجزیهٔ کمّی نوعی را از دو اندازه‌گیری محاسبه می‌کنیم. یکی وزن یا حجم نمونهٔ مورد

تجزیه است. دیگری اندازه‌گیری کمیتی است که متناسب با مقدار آنالیت در نمونه است. مرحلهٔ دوم معمولاً آنالیز را کامل می‌کند. شیمیدانان روشهای تجزیه را برحسب ماهیت این اندازه‌گیری نهایی دسته‌بندی می‌کنند. در روش وزن‌سنجی، جرم آنالیت یا ترکیبی که از نظر شیمیایی به آن مربوط است، تعیین می‌شود. در روش حجم‌سنجی، حجم یک محلول حاوی واکنشگر کافی که به‌طور کامل با آنالیت واکنش می‌دهد، اندازه‌گیری می‌شود. روشهای *الکتروآنالیتیکی* شامل اندازه‌گیری خواص الکتریکی مانند پتانسیل، جریان، مقاومت و کمیت الکتریسیته است. روشهای *طیف‌بینی* براساس اندازه‌گیریهای برهم‌کنش بین تابش الکترومغناطیسی و اتمها یا مولکولهای آنالیت یا براساس تولید چنین تابشی توسط آنالیتها استوارند. در نهایت، دسته‌ای از روشهای گوناگون را باید ذکر کرد. این روشها عبارت‌اند از اندازه‌گیری خواصی مانند نسبت جرم به بار (*طیف‌سنجی جرمی*)، سرعت واپاشی پرتوزایی، گرمای واکنش، سرعت واکنش، رسانندگی گرمایی، فعالیت نوری و ضریب شکست.

---

**تعداد زیادی اندازه‌گیری به‌کار می‌بریم تا تجزیه‌ها را کامل کنیم.**

***تابش الکترومغناطیسی*** **عبارت است از تابش پرتو ایکس، فرابنفش، مرئی، زیرقرمز، ریزموج و فرکانس رادیویی.**

---

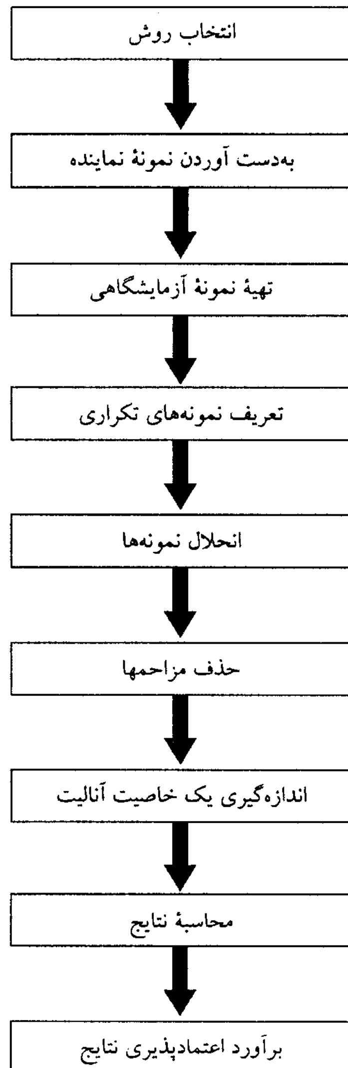
## ۱ ج. مراحل در یک تجزیهٔ کمّی نوعی

تجزیهٔ کمّی نوعی شامل توالی مراحل نشان داده شده در شکل ۱ـ۱ است. در برخی موارد، می‌توان یک یا چند مرحله را حذف کرد. ولی معمولاً تمام مراحل نقشی مهم در موفقیت یک تجزیه بازی می‌کنند. در ۲۴ فصل اول این کتاب، توجه خود را روی سه مرحلهٔ آخر شکل ۱ـ۱ متمرکز می‌کنیم. در مرحلهٔ اندازه‌گیری، یکی از خواص فیزیکی ذکرشده در بخش ۱ ب را تعیین می‌کنیم. در مرحلهٔ محاسبه، مقدار نسبی آنالیت در نمونه را محاسبه می‌کنیم. در تخمین مرحلهٔ اعتمادپذیری کیفیت نتایج را ارزیابی می‌کنیم.

حال هر یک از این مراحل را شرح می‌دهیم تا یک برداشت کلی از یک تجزیهٔ کمّی در اختیار شما قرار دهیم.

### ۱ ج ـ ۱. انتخاب روش تجزیه

انتخاب اینکه چه روشی به‌کار بریم تا یک مسئلهٔ تجزیه‌ای را حل کنیم، مرحله‌ای بسیار مهم در هر تجزیهٔ کمّی است. انتخاب معمولاً مشکل است و به تجربه و همچنین تا حدی به شم علمی شیمیدان نیاز دارد. یکی از ملاحظات مهم در گزینش روش، صحّت مورد نیاز است. متأسفانه،




**شکل ۱ـ۱.** مراحل در یک تجزیهٔ کمّی

اعتمادپذیری زیاد همیشه مستلزم صرف وقت و هزینه زیاد است. روش برگزیده اغلب مصالحه‌ای بین صحّت و اقتصاد است.

ملاحظهٔ دوم در ارتباط با عامل اقتصاد، تعداد نمونه‌های مورد تجزیه است. در صورتی که تعداد زیادی نمونه موجود باشد، می‌توان وقت زیادی صرف اعمال مقدماتی مانند سوارکردن و

درجه‌بندی دستگاهها و وسایل و تهیهٔ محلولهای استاندارد کرد. از طرف دیگر، در صورتی که تنها یک نمونهٔ تک یا تعداد کمی نمونه داشته باشیم، مصلحت‌آمیزتر آن است روشی انتخاب کنیم تا از این مراحل مقدماتی دوری جوییم تا آنها را به حداقل برسانیم.

در نهایت، انتخاب اینکه چه روشی به‌کار بریم، همیشه تحت تأثیر پیچیدگی نمونهٔ مورد تجزیه و تعداد اجزای موجود در *ماتریس* نمونه قرار دارد.

---

***ماتریس* یا *ماتریس نمونه* محیط حاوی آنالیت است.**

---

## ۱ ج ـ ۲. نمونه‌برداری

به منظور تولید اطلاعات با معنی، تجزیه باید روی نمونه‌ای انجام شود که ترکیب آن دقیقاً نمایندهٔ ترکیب توده‌ای از ماده باشد که نمونه از آن برداشته شده است. در صورتی که توده بزرگ و ناهمگن باشد، کوشش زیادی لازم است تا یک نمونهٔ نماینده برداشته شود. مثلاً یک واگن قطار حاوی ۲۵ تن کانی نقره را درنظر بگیرید. فروشنده و خریدار باید روی ارزش محموله براساس عمدتاً محتوای نقرهٔ آن توافق کنند. کانی خود ذاتاً ناهمگن و متشکل از تکه‌های با اندازه‌های مختلف و همچنین محتوای نقرهٔ متغیر است. تعیین *عیار* واقعی این محموله روی نمونه‌ای انجام می‌شود که وزن آن حدود یک گرم است. برای اینکه تجزیه با معنی باشد، این نمونهٔ کوچک باید ترکیبی داشته باشد که نمایندهٔ ۲۵ تن (یا تقریباً ۲۲۷۰۰۰۰۰ g) کانی در محموله باشد. وظیفهٔ نمونه‌بردار این است که ۱ g از ماده را طوری دقیق بردارد که منعکس‌کنندهٔ ترکیب میانگین تقریباً ۲۳۰۰۰۰۰۰ g نمونهٔ توده باشد. به‌دست‌آوردن چنین نمونهٔ نماینده‌ای یک وظیفهٔ مشکل است که به دستکاری دقیق و سیستماتیک کل محموله نیاز دارد.

---

**تعیین *معیار* فرایند تعیین این امر است که چه مقدار از یک نمونهٔ معین ماده‌ای است که با نام آن نشان داده شده است. مثلاً، یک آلیاژ روی برای محتوای روی آن تعیین معیار می‌شود.**

---

حل بسیاری از مسائل نمونه‌برداری ساده‌تر از مسئله‌ای است که هم‌اکنون شرح داده شد. با این حال، شیمیدان باید مطمئن باشد که نمونهٔ آزمایشگاهی نمایندهٔ کل است قبل از اینکه تجزیه را شروع کند.

## ۱ ج ـ ۳. تهیهٔ یک نمونهٔ آزمایشگاهی

اغلب بعد از نمونه‌برداری، مواد جامد آسیاب می‌شوند تا اندازهٔ ذره کاهش یابد، مخلوط می‌شوند تا از همگن مطمئن شویم، و قبل از شروع تجزیه برای زمانهای متفاوتی ذخیره

می‌شوند. طی هر یک از این مراحل، بسته به رطوبت محیط، جذب یا واجذب آب ممکن است تحقق یابد. از دست‌دادن یا جذب آب ترکیب دقیق شیمیایی جامدات را تغییر می‌دهد. بنابراین، بهتر است نمونه‌ها به‌دقت در آغاز هر تجزیه خشک شوند. یا اینکه، محتوای نم نمونه را می‌توان در زمان تجزیه در یک روش تجزیه‌ای، جداگانه تعیین کرد.

## ۱ ج ـ ۴. تعیین نمونه‌های تکراری

اکثر تجزیه‌های شیمیایی روی *نمونه‌های تکراری* انجام می‌شود که جرم یا حجم آنها توسط اندازه‌گیریهای دقیق با یک ترازوی تجزیه یا با یک وسیلهٔ حجم‌سنجی دقیق تعیین شده است. به‌دست‌آوردن داده‌های تکراری روی نمونه‌ها کیفیت نتایج را بهبود می‌بخشد و معیاری از اعتمادپذیری آنها در اختیار می‌گذارد.

دستور کار مفصل فنون برای اندازه‌گیری جرم یا حجم نمونه‌ها در بخشهای ۲۸ ب و ۲۸ ز آمده است.

---

***نمونه‌های تکراری*** **قسمتهایی از یک ماده با اندازهٔ تقریباً یکسان هستند که در زمان یکسان و به طریق یکسانی در یک روش کار تجزیه‌ای مورد عمل قرار می‌گیرند.**

---

## ۱ ج ـ ۵. تهیهٔ محلول نمونه

اکثر تجزیه‌ها روی محلولهای نمونه انجام می‌شوند. به طور ایده‌آل، حلال باید کل نمونه (نه فقط آنالیت) را به‌سرعت حل کند. شرایط انحلال باید به حد کافی ملایم باشد تا اتلاف آنالیت نتواند روی دهد. متأسفانه، بسیاری از موادی که باید تجزیه شوند، در حلالهای متداول حل نمی‌شوند. مثالها عبارت‌اند از کانیهای سیلیکاتی، بسپارهای با وزن مولکولی زیاد، یا نمونه‌های بافت حیوانی. تبدیل آنالیت در چنین موادی به شکل انحلالپذیر می‌تواند مشکل و یک وظیفهٔ وقت‌گیر باشد. روشهایی برای تجزیه و انحلال نمونه‌ها در قسمتهای مختلف فصل ۲۹ آمده است.

## ۱ ج ـ ۶. حذف مزاحمها

تعداد کمی خواص شیمیایی یا فیزیکی مهم در تجزیهٔ شیمیایی برای یک گونهٔ شیمیایی تک منحصر به فرد است. در عوض، واکنشهای به‌کار رفته و خواص اندازه‌گیری‌شده ویژهٔ گروهی از عناصر یا ترکیبات است. این نبود واکنشها و خواص واقعاً ویژه، پیچیدگی یک تجزیه را تا حد زیادی افزایش می‌دهد. تجزیه‌گر باید روشی را ابداع کند که به طور مؤثری گونهٔ مورد نظر را از تمام گونه‌های دیگر در نمونه که می‌توانند بر اندازه‌گیری نهایی تأثیر بگذارند، جدا کند. اجسامی

که از اندازه‌گیری مستقیم غلظت آنالیت جلوگیری می‌کنند، *مزاحم* نامیده می‌شوند. مهم است که مزاحمها قبل از مرحلهٔ اندازه‌گیری نهایی در اکثر تجزیه‌ها جدا شوند. هیچ قواعد فوری و محکمی نمی‌توان برای حذف مزاحمها ارائه کرد. حل این مسئله می‌تواند مشکلترین جنبهٔ یک تجزیه باشد. روشهای جداسازی در فصلهای ۲۵ تا ۲۷ تشریح شده است.

---

**فنون یا واکنشهایی که برای تنها یک گونه یا آنالیت تک خوب کار می‌کنند ویژه نامیده می‌شوند. فنون یا واکنشهایی که برای تنها چند آنالیت خوب کار می‌کنند *گزینشی‌اند*.**

---

## ۱ ج ـ ۷. درجه‌بندی و اندازه‌گیری

تمام نتایج تجزیه‌ای به یک اندازه‌گیری نهایی $X$ یک خواص فیزیکی آنالیت وابسته‌اند. این خاصیت باید به طریقی معلوم و تکرارپذیر با غلظت $c_A$ آنالیت تغییر کند. اغلب خاصیت فیزیکی اندازه‌گیری‌شده با غلظت نسبت مستقیم دارد. یعنی،

$$c_A = kX$$

که در آن $k$ یک ثابت تناسب است. با دو استثنا، روشهای تجزیه‌ای به تعیین تجربی $k$ با استانداردهای شیمیایی که $c_A$ آنها معلوم است، نیاز دارند. دو استثنا عبارت‌اند از روشهای وزن‌سنجی تشریح‌شده در فصل ۶ و روشهای کولن‌سنجی تشریح‌شده در فصل ۱۹ باشد. فرایند تعیین $k$ در اکثر تجزیه‌ها یک مرحلهٔ مهم است و *درجه‌بندی* نامیده می‌شود.

---

**در صورت امکان استانداردها برای درجه‌بندی باید مانند ماتریس نمونه‌های مورد تجزیه ساخته شوند.**

**تنها روشهای وزن‌سنجی و کولن‌سنجی به مرحلهٔ درجه‌بندی نیازی ندارند.**

---

## ۱ ج ـ ۸. محاسبهٔ نتایج

محاسبهٔ غلظت آنالیتها از داده‌های تجربی، به‌ویژه با ماشینهای حساب یا رایانه‌های جدید، کاری سرراست و ساده است. چنین محاسباتی براساس داده‌های تجربی خام جمع‌آوری‌شده در مرحلهٔ اندازه‌گیری، استوکیومتری واکنش شیمیایی مورد نظر و ضرایب دستگاهی استوارند. این محاسبات در سرتاسر این کتاب آمده‌اند.

## ۱ ج ـ ۹. ارزیابی نتایج و برآورد اعتمادپذیری آنها

نتایج تجزیه‌ای بدون برآورد اعتمادپذیری آنها ناکامل‌اند. در صورتی که قرار است داده‌ها باارزش

باشند، تجزیه‌گر باید معیاری از عدم قطعیتهای همراه با نتایج محاسبه‌شده را در اختیار بگذارد. روشهای مفصل برای انجام این مرحلهٔ نهایی مهم در فرایند تجزیه‌ای در فصلهای ۴ و ۵ آمده است.

**نکتهٔ ۱ـ۱**

**کشتن گوزن: مورد پژوهشی نشان‌دهندهٔ استفاده از شیمی تجزیه در حل مسائل سم‌شناختی**

ابزار جدید شیمی تجزیه برای کارهای متنوعی در بررسیهای کشاورزی و زیست‌محیطی به‌کار گرفته می‌شوند. در این مورد یک کار پژوهشی را شرح می‌دهیم که در آن تجزیهٔ کمّی برای تعیین عاملی که باعث مرگ تعدادی از گوزنهای دم‌سفید در یک ناحیهٔ طبیعت وحشی شد، به‌کار رفت. ابتدا با شرح مسئله شروع می‌کنیم و سپس نشان می‌دهیم که چگونه مراحل نشان داده‌شده در شکل ۱ـ۱ برای حل مسئلهٔ تجزیه‌ای به‌کار گرفته شد.

**مسئله**

حادثه هنگامی رخ داد که نگهبان جنگل یک گوزن دم‌سفید را نزدیک دریاچه‌ای در پارک ایالتی مرده یافت. نگهبان جنگل از یک شیمیدان در آزمایشگاه تشخیص دامپزشکی کمک طلبید تا او را در کشف علت مرگ گوزن یاری دهد تا بتواند از کشتن بیشتر گوزنها جلوگیری کند.

نگهبان و شیمیدان از مکانی که در آن لاشهٔ کاملاً تجزیه‌شدهٔ گوزن یافت شده بود، بازدید کردند. به علت حالت پیشرفتهٔ تجزیه، هیچ نمونهٔ بافت تازه‌ای را نتوانستند جمع‌آوری کنند. چند روز بعد از بازدید، نگهبان دو گوزن مرده را تقریباً در همان مکان یافت. شیمیدان به آن مکان رفت، گوزن را برای انتقال به آزمایشگاه خود روی ماشین باری گذاشت، و شیمیدان و نگهبان بررسی دقیقی از محیط اطراف به عمل آوردند. احتمالاً کلیدی را می‌توان یافت تا به تعیین علت مرگها کمک کند.

جستجو حدود دو هکتار از محیط اطراف دریاچه را شامل می‌شد. بررسی‌کنندگان مشاهده کردند که علفهای نزدیک به تیرهای خط برق پژمرده و بی‌رنگ شده بودند. آنها حدس زدند که علف‌کشی روی علفها به‌کار گرفته شده است. آرسنیک یک جزء سازنده هر علف‌کش به صورت یکی از شکلهای مختلف مانند آرسنیک تریوکسید، سدیم آرسنیت، مونوسدیم متان‌آرسنات، یا دی‌سدیم متان‌آرسنات است. ترکیب آخری نمک دی‌سدیم متان‌آرسنیک اسید، $CH_3AsO(OH)_2$، است که در آب بسیار انحلال‌پذیر است و لذا به عنوان عامل فعال در بسیاری از علف‌کشها به‌کار می‌رود. فعالیت

علف‌کشی دی‌سدیم متان‌آرسنات به علت واکنش‌پذیری آن با گروههای سولفیدریل (S−H) در آمینواسید سیستئین است. هنگامی‌که سیستئین در آنزیمهای گیاهی با ترکیبات آرسنیکی واکنش می‌دهد، عمل آنزیم متوقف می‌شود و گیاه عملاً می‌میرد. متأسفانه، اثرهای شیمیایی مشابهی در حیوانات نیز رخ می‌دهد. لذا بررسی‌کنندگان نمونه‌هایی از علفهای بی‌رنگ مرده جمع‌آوری کردند تا بتوانند همراه با نمونه‌های گرفته‌شده از اعضای لاشهٔ گوزن مورد آزمون قرار دهند. آنها امیدوار بودند نمونه‌ها را برای تأیید وجود آرسنیک (در صورت موجودبودن) برای تعیین غلظت آن در نمونه‌ها تجزیه کنند.

### انتخاب روش

یک روش متداول برای تعیین آرسنیک در نمونه‌های زیست‌شناختی در مقالهٔ مجمع رسمی شیمیدانان تجزیه (AOAC) یافت می‌شود [۱]. این روش شامل تقطیر آرسنیک به صورت آرسین است که سپس توسط اندازه‌گیریهای رنگ‌سنجی تعیین می‌شود.

### به‌دست‌آوردن نمونه‌های نماینده

در آزمایشگاه، گوزن قطعه‌قطعه و کلیه‌ها برای تجزیه خارج شد. کلیه‌ها به این علت خارج شدند که عامل بیماری‌زای (آرسنیک) مشکوک به‌سرعت از طریق مجاری ادرار، جایی که آرسنیک تغلیظ می‌شود، از بدن حیوان خارج می‌گردد.

### تهیهٔ نمونهٔ آزمایشگاهی

هر کلیه به چند تکه بریده و در یک مخلوط‌کن با سرعت زیاد خرد شد. این مرحله اندازهٔ قطعات بافت راکاهش داد و نمونهٔ آزمایشگاهی را همگن کرد.

### تعیین نمونه‌های تکراری

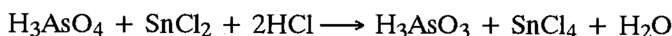
سه نمونهٔ ۱۰ گرمی از بافت همگن‌شده از هر گوزن در بوته‌های چینی قرار داده شد. هر بوته با احتیاط روی یک شعلهٔ باز گرما داده شد تا نمونه دیگر دود نکرد. سپس بوته سرد شد. بوته در یک کوره در دمای اتاق قرار داده شد، سپس در کوره تا $555\,^\circ C$ گرما داده شد و برای دو ساعت در کوره باقی ماند. این فرایند را *خاکسترسازی خشک* می‌نامند. خاکسترسازی خشک آنالیت را عاری از مادهٔ آلی می‌سازد و هرگونه آرسنیک موجود را به $As_2O_5$ تبدیل می‌کند. نمونه‌های علف بی‌رنگ‌شده به طریق مشابه مورد عمل قرار گرفتند تا برای حل‌شدن آماده شوند.

### انحلال نمونه‌ها

جامد خشک موجود در هر بوتهٔ نمونه در HCl رقیق حل شد که در اثر آن $As_2O_5$ به $H_3AsO_4$ انحلالپذیر تبدیل گردید.

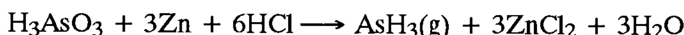
### حذف مزاحمها

آرسنیک را می‌توان با تبدیل‌کردن آن به آرسین از سایر اجسامی که ممکن است تداخل کنند جداکرد. $AsH_3$، یک گاز بی‌رنگ سمّی هنگامی آزاد می‌شود که محلول $H_3AsO_4$ با روی مورد عمل قرار گیرد. محلولهای حاصل از گوزن و نمونه‌های علف با $Sn^{2+}$ ترکیب شدند و مقدار کمی یون یدید اضافه شد تا کاهش $H_3AsO_4$ به $H_3AsO_3$ را بر طبق واکنش زیر کاتالیز کند:



$$H_3AsO_4 + SnCl_2 + 2HCl \longrightarrow H_3AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$$

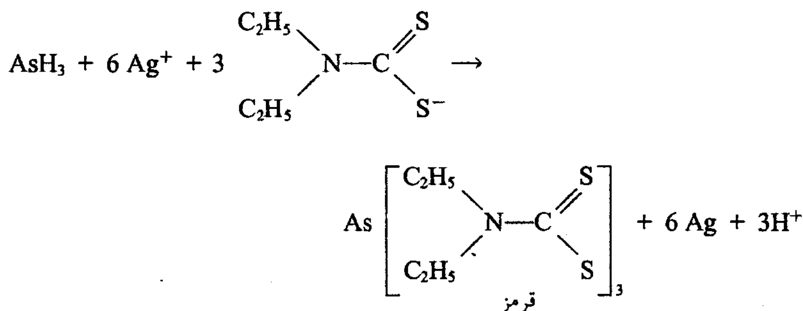
سپس $H_3AsO_3$ با افزایش فلز روی به صورت زیر به $AsH_3$ تبدیل شد:



$$H_3AsO_3 + 3Zn + 6HCl \longrightarrow AsH_3(g) + 3ZnCl_2 + 3H_2O$$

کل واکنش در بالنهای مجهز به یک درپوش و لوله‌های انتقال انجام شد به نحوی که گاز آرسین را بتوان در یک محلول جاذب نشان داده شده در شکل ۱ـالف جمع‌آوری کرد. با این آرایش مطمئن می‌شویم که مزاحمها در بالن واکنش باقی می‌مانند و تنها آرسین جاذب در ظروف شفاف به نام کووت جمع‌آوری می‌شود.

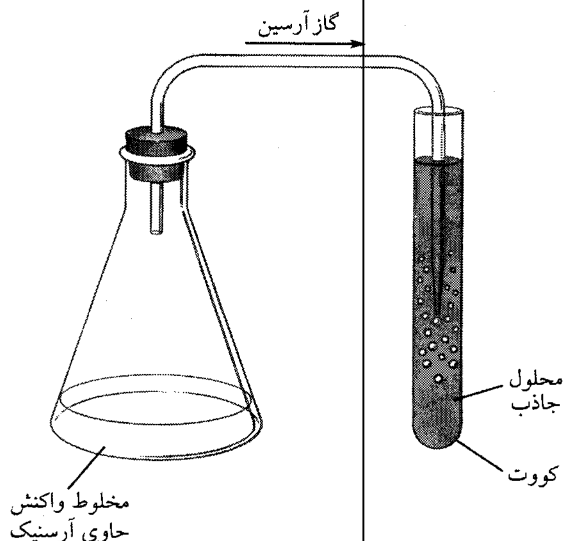
همچنان که آرسین به درون محلول در کووت می‌جوشد، با نقره دی‌اتیل‌دی‌تیو - کربامات واکنش می‌دهد تا یک ترکیب کمپلکس بر طبق معادلهٔ زیر تشکیل دهد.



$$AsH_3 + 6\,Ag^+ + 3\,(C_2H_5)_2N{-}C(=S)S^- \longrightarrow As\left[(C_2H_5)_2N{-}C(=S)S\right]_3 + 6\,Ag + 3H^+$$

قرمز

علاوه بر بالنهای حاوی نمونه‌های گوزن و علف، چند بالن حاوی غلظتهای معلومی از آرسنیک و همچنین بالن حاوی تنها واکنشگر و نه آرسنیک تهیه شد. چنین نمونه‌ای را




**شکل ۱ـالف.** مولد آرسین

*شاهد* می‌نامند. مقادیر آرسین جمع‌آوری شده از این بالنها به عنوان استاندارد برای مقایسه با نمونه‌های مجهول از گوزن و علف به‌کار گرفته شد.

## اندازه‌گیری مقدار آنالیت

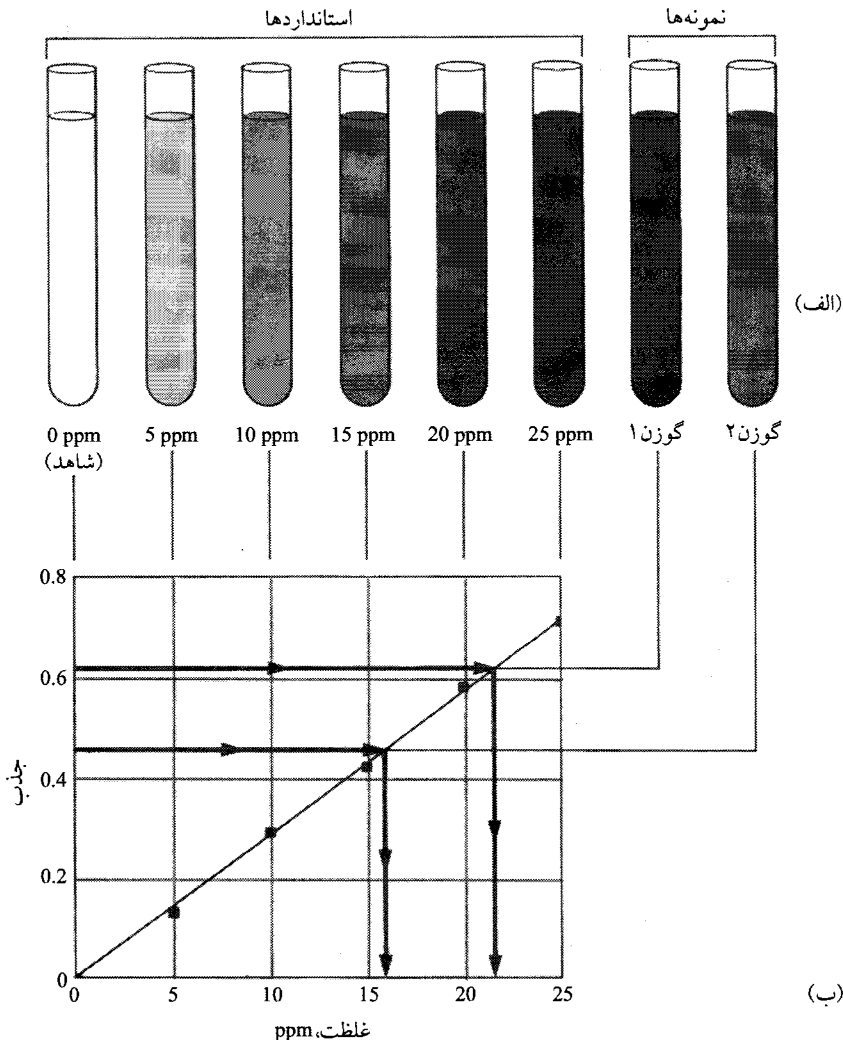
کمپلکس به‌شدت رنگی آرسنیک که به صورت حبابهای آرسین به درون محلول پیریدین دی‌اتیل‌دی‌تیوکربامات تشکیل می‌شود، نور را در طول‌موج **۵۳۵ nm** جذب می‌کند. میزان جذب نور را می‌توان برای اندازه‌گیری غلظت گونهٔ جاذب با وسیله‌ای به نام طیف نورسنج به‌کار برد. مشخصات این وسایل و کاربرد آنها در اندازه‌گیریهای کمّی غلظت به طور مفصل در فصل ۲۲ بحث شده است.

کووتهای حاوی کمپلکس رنگی جاذب آرسین در شکل ۱ ـب، الف نشان داده شده است. به‌طوری‌که می‌توان مشاهده کرد، شدت رنگ محلولها متناسب با مقدار آرسنیک در نمونه‌هاست. تجزیه‌گر کووتها را به درون یک طیف نورسنج (شکل ۲۲ـ۱) قرار می‌دهد و عدد (جذب) نمایندهٔ شدت رنگ هر یک از محلولها را می‌خواند.

## محاسبهٔ غلظت

جذبها برای محلولهای حاوی غلظتهای معلومی از آرسنیک رسم می‌شوند تا یک منحنی درجه‌بندی از جذب در برابر غلظت مانند آنچه که در شکل ۱ ـب، ب نشان داده

شده است، تولید شود. خطوط عمودی بین شکل ۱ـب الف و شکل ۱ـب ب همخوانی بین هر محلول و نقطه مربوط رسم‌شده روی هر نمودار را نشان می‌دهد. شدت رنگ هر محلول با عدد رسم‌شده روی محور عمودی منحنی درجه‌بندی نشان داده شده است. غلظت آرسنیک برحسب قسمت در میلیون در هر محلول استاندارد متناظر با خطوط توری عمودی منحنی درجه‌بندی نشان داده شده است. سپس منحنی برای تعیین غلظت محلولهای مجهول توسط مشاهدهٔ جذب مجهولات روی محور




شکل ۱ـب.

جذب نمودار و خواندن غلظت متناظر روی محور غلظت به‌کار برده می‌شود. خطوطی که از کووتها به منحنی درجه‌بندی منتهی می‌شوند نشان می‌دهند که چگونه این روش برای نمونه‌های برداشته‌شده از کلیهٔ گوزنها انجام شده است. غلظت آرسنیک در گوزنها روی محور غلظت به‌ترتیب برابر با ۱۶ ppm و ۲۲ ppm به دست آمد.

آرسنیک در بافت کلیهٔ حیوانات در سطح بیش از ۱۰ ppm سمّی است، لذا احتمال داشت که گوزنها با خوردن ترکیب آرسنیک کشته‌شده باشند. آزمایشها همچنین نشان دادند که نمونه‌های علف محتوی تقریباً ۶۰۰ ppm آرسنیک بودند. از این سطح زیاد آرسنیک نتیجه می‌شود که علف با یک علف‌کش آرسنیکی سمپاشی شده بود. پژوهشگران نتیجه گرفتند که گوزنها احتمالاً در نتیجهٔ خوردن علف سمّی مرده‌اند.

### اعتمادپذیری داده‌ها

داده‌ها از این آزمایشها با استفاده از روشهای آماری تشریح شده در فصل ۴ و فصل ۵ مورد تجزیه و تحلیل قرار گرفتند. برای هر محلول استاندارد آرسنیک و نمونهٔ گوزنها، میانگین سه اندازه‌گیری جذب محاسبه شد. جذب میانگین برای آزمایشهای تکراری معیار اعتمادپذیرتری از غلظت آرسنیک به جای یک اندازه‌گیری تک است. تجزیهٔ کمترین توانهای دوم داده‌های استاندارد (پیوست ۶) برای به دست‌آوردن بهترین خط مستقیم از میان نقاط (شکل ۱ـ‌ب ب) و محاسبهٔ غلظت نمونه‌های مجهول همراه با عدم قطعیتها و حدود اطمینان آنها به کار گرفته شد.

در این تجزیه، تشکیل محصول به‌شدت رنگی واکنش هم برای تأیید وجود محتمل آرسنیک و هم برای برآورد اعتمادپذیری غلظت آن در گوزنها و علف به‌کار گرفته شد. براساس نتایج به دست‌آمده، پژوهشگران پیشنهاد کردند که استفاده از علف‌کش آرسنیکی در محیط حیات وحش برای محافظت از گوزنها و سایر حیواناتی که ممکن است نباتات را در این محیط بخورند ممنوع شود.

این مورد پژوهشی نشان می‌دهد که چگونه تجزیهٔ شیمیایی در شناسایی و تعیین مقادیر مواد شیمیایی خطرناک در محیط زیست به‌کار گرفته می‌شود. بسیاری از روشها و دستگاههای شیمی تجزیه به طور روزمره برای کسب اطلاعات حیاتی در مطالعات زیست‌محیطی و سم‌شناختی از این نوع به‌کار برده می‌شوند.

### مرجع

1. *Official Methods of Analysis,* 15th ed., p. 626. Washington, DC, 1990.

# ۲

# برخی مفاهیم اساسی

در این فصل چند موضوع راکه ممکن است قبلاً با آنها سر و کار داشته‌اید و در شیمی تجزیه از اهمیت ویژه‌ای برخوردارند بررسی می‌کنیم.

## ۲ الف. برخی از واحدهای مهم اندازه‌گیری

### ۲ الف ـ ۱. واحدهای SI

عالمان در سرتاسر دنیا یک سیستم استاندارد واحدها به نام سیستم *بین‌المللی واحدها* (SI) را به‌کار می‌برند. این سیستم براساس هفت واحد پایهٔ بنیادی نشان داده شده در جدول ۲ـ۱ استوار است. تعداد زیادی واحد مفید دیگر مانند ولت، هرتز، ژول و کولن از این واحدهای پایه مشتق شده‌اند.

**SI سرواژه برای سیستم بین‌المللی واحدها (فرانسه) است*.**

برای بیان مقادیر اندازه‌گیری‌شدهٔ کم یا زیاد برحسب چند رقم ساده، تعدادی پیشوند با این واحدهای پایه و همچنین سایر واحدهای مشتق‌شده به‌کار گرفته می‌شود. به طوری‌که در جدول ۲ـ۲ نشان داده شده است، این پیشوندها واحد را در توانهای مختلفی از ده ضرب می‌کنند. مثلاً، طول‌موج تابش زرد به‌کار رفته برای تعیین سدیم با طیف‌سنجی شعله‌ای حدود $۵٫۹ \times ۱۰^{-۷}$ m است که می‌توان آن‌را به طور فشرده‌تر به‌صورت ۵۹۰ nm (نانومتر) بیان کرد؛ حجم یک مایع تزریق‌شده به درون ستون کروماتوگرافی اغلب حدود $۵۰ \times ۱۰^{-۶}$ L یا ۵۰ µL (میکرولیتر)

* SI مخفف Système International d'Unite's (فرانسه) است.

جدول ۲ـ۱ واحدهای پایهٔ SI

| کمیت فیزیکی | نام واحد | علامت اختصاری |
|---|---|---|
| جرم | کیلوگرم | kg |
| طول | متر | m |
| زمان | ثانیه | s |
| دما | کلوین | K |
| مقدار جسم | مول | mol |
| جریان الکتریکی | آمپر | A |
| شدت نور | کاندلا | cd |

جدول ۲ـ۲ پیشوند واحدها

| پیشوند | علامت اختصاری | ضریب |
|---|---|---|
| گیگا ـ | G | $۱۰^{۹}$ |
| مگا ـ | M | $۱۰^{۶}$ |
| کیلو ـ | k | $۱۰^{۳}$ |
| دسی ـ | d | $۱۰^{-۱}$ |
| سانتی ـ | c | $۱۰^{-۲}$ |
| میلی ـ | m | $۱۰^{-۳}$ |
| میکرو ـ | $\mu$ | $۱۰^{-۶}$ |
| نانو ـ | n | $۱۰^{-۹}$ |
| پیکو ـ | p | $۱۰^{-۱۲}$ |
| فمتو ـ | f | $۱۰^{-۱۵}$ |
| اتو ـ | a | $۱۰^{-۱۸}$ |

است؛ یا مقدار حافظه روی بعضی از دیسکهای سخت رایانه در حدود ۲۰۰,۰۰۰,۰۰۰ بایت یا ۲۰۰ مگابایت (M bytes) است.

---

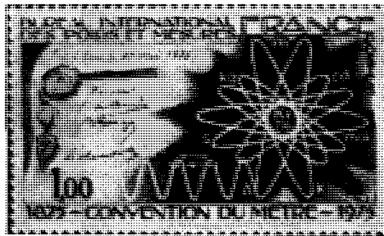
**واحد آنگستروم Å یک واحد غیر SI طول‌موج است که به‌طور گسترده‌ای برای بیان طول‌موج تابشهای بسیار کوتاه مانند پرتوایکس به‌کار می‌رود ($1\ \text{Å} = ۰{,}۱\ \text{nm} = ۱۰^{-۱۰}\text{m}$). لذا، تابش ایکس نوعی در گسترهٔ ۰٫۱ تا ۱۰ Å قرار دارد.**

---

در انجام تجزیه‌ها اغلب جرم گونه‌های شیمیایی را با یک ترازو اندازه می‌گیریم. برای چنین اندازه‌گیریهایی، واحدهای متریک کیلوگرم (kg)، گرم (g)، میلی‌گرم (mg) یا میکروگرم ($\mu$g) را به‌کار می‌گیریم. حجم مایعات را برحسب واحدهای لیتر (L)، میلی‌لیتر (mL) و گاهی میکرولیتر ($\mu$L) اندازه می‌گیریم. لیتر یک واحد SI است که به صورت دقیقاً $۱۰^{-۳}$ m$^۳$ تعریف می‌شود. میلی‌لیتر به صورت $۱۰^{-۶}$ m$^۳$ یا ۱ cm$^۳$ تعریف می‌شود.

---

**جرم معیاری نامتغیر از مقدار ماده است. وزن عبارت است از نیروی جاذبهٔ گرانشی بین ماده و زمین.**



**این تمبر فرانسوی یادوارهٔ کنگرهٔ سیستم متریک ۱۸۷۵ است. تمبر چند امضا از قرارداد متر، هفت واحد SI و تعریف تمبر به صورت ۱,۶۵۰,۷۶۳٫۷۳ طول‌موج نور نارنجی داده شده توسط Kr-۸۶ را نشان می‌دهد. از آنجا که تمبر در سال ۱۹۷۵ چاپ شد، متر مجدداً به صورت فاصله‌ای که نور در یک خلأ طی ۱/۲۹۹,۷۹۲,۴۵۸ ثانیه عبور می‌کند تعریف شد.**

---

**نکتهٔ ۲-۱**

**تمایز بین جرم و وزن**

مهم است تفاوت بین جرم و وزن را درک کنیم. جرم یک معیار نامتغیر از مقدار ماده در یک شیء است. وزن عبارت است از نیروی جاذبهٔ بین یک شیء و زمین. از آنجا که جاذبهٔ گرانشی با موقعیت جغرافیایی تغییر می‌کند، وزن یک جسم به مکان توزین آن بستگی دارد. مثلاً، وزن یک بوته در دنور کمتر از وزن آن در شهر آتلانتاست (عرض جغرافیایی هر دو شهر تقریباً یکی است)، زیرا نیروی جاذبهٔ بین بوته و زمین در ارتفاع بیشتر دنور، کمتر است. به همین نحو، وزن بوته در سیاتل بیشتر از وزن آن در پاناماست (هر دو شهر در سطح دریا قرار دارند)، زیرا زمین در قطبها تا حدی هموارتر است و نیروی جاذبه به طور قابل توجهی با عرض جغرافیایی زیاد می‌شود. مع‌ذالک، جرم بوته بدون توجه به مکان اندازه‌گیری آن، ثابت باقی می‌ماند.

ارتباط جرم و وزن با رابطهٔ آشنای زیر داده شده است

$$W = mg$$

که در آن $W$ وزن یک شیء، $m$ جرم آن و $g$ شتاب مربوط به گرانی است.

تجزیهٔ شیمیایی همیشه مبتنی بر جرم است، لذا نتایج به مکان وابسته نیستند. یک ترازو برای مقایسهٔ وزن یک شیء با وزن یک یا چند جرم استاندارد به‌کار برده می‌شود. از آنجا که $g$ به طریق یکسانی در یک مکان معین هم بر مجهول و هم بر معلوم تأثیر می‌گذارد، برابری در وزن آنها نشان‌دهندهٔ برابری در جرم آنهاست.

تمایز بین جرم و وزن اغلب در کاربردهای متداول فراموش می‌شود و فرایند مقایسهٔ جرمها را معمولاً توزین می‌نامند. مضافاً، اشیا با جرم معلوم و همچنین نتایج توزین را وزن می‌نامند. به هر حال، همیشه باید به خاطر داشته باشیم که داده‌های تجزیه‌ای به جای وزن، مبتنی بر جرم‌اند و در سرتاسر این کتاب برای توصیف مقدار اجسام به‌جای وزن از جرم استفاده خواهیم کرد. از طرف دیگر، به‌علت فقدان یک اصطلاح بهتر، فعل توزین را برای تشریح عمل تعیین جرم یک شیء به‌کار خواهیم برد.

## ۲ الف ـ ۲. مول

*مول* (خلاصه‌شده با mol) واحد پایه‌ای SI برای مقدار یک گونهٔ شیمیایی است. مول همیشه مربوط به یک فرمول شیمیایی است و به عدد آووگادرو ($۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$) ذرهٔ نشان داده شده توسط آن فرمول اشاره دارد. جرم مولی ($\mathscr{M}$) یک جسم برابر جرم برحسب گرم ۱ مول از آن جسم است. جرم مولی ترکیبات با جمع‌کردن جرم تمام اتمهای ظاهرشده در یک فرمول شیمیایی به دست می‌آید. مثلاً، جرم مولی فرمالدهید $CH_2O$، به صورت زیر به‌دست می‌آید:

$$\mathscr{M}_{CH_2O} = \frac{\cancel{1\ mol\ C}}{mol\ CH_2O} \times \frac{۱۲٫۰\ g}{\cancel{mol\ C}} + \frac{\cancel{2\ mol\ H}}{mol\ CH_2O} \times \frac{۱٫۰\ g}{\cancel{mol\ H}} + \frac{\cancel{1\ mol\ O}}{mol\ CH_2O} \times \frac{۱۶٫۰\ g}{\cancel{mol\ O}}$$

$$= ۳۰٫۰\ g/mol\ CH_2O$$

و برای گلوکوز ($C_6H_{12}O_6$) چنین است:

$$\mathscr{M}_{C_6H_{12}O_6} = \frac{\cancel{6\ mol\ C}}{mol\ C_6H_{12}O_6} \times \frac{۱۲٫۰\ g}{\cancel{mol\ C}} + \frac{\cancel{12\ mol\ H}}{mol\ C_6H_{12}O_6} \times \frac{۱٫۰\ g}{\cancel{mol\ H}}$$

$$+ \frac{\cancel{6\ mol\ O}}{mol\ C_6H_{12}O_6} \times \frac{۱۶٫۰\ g}{\cancel{mol\ O}} = ۱۸۰٫۰\ g/mol\ C_6H_{12}O_6$$

لذا، ۱ مول فرمالدهید جرمی برابر g ۳۰٫۰ و ۱ مول گلوکوز جرمی برابر g ۱۸۰٫۰ دارد.

**۱ *مول* از یک گونهٔ شیمیایی $۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$ اتم، مولکول، یون، الکترون یا زوج یون است.**

**در نوشتارهای قدیمیتر، اصطلاح *وزن فرمولی* و *وزن مولکولی* اغلب به‌طور مترادف برای جرم مولی به‌کار برده شده‌اند.**

**نکتهٔ ۲-۲**

باید به خاطر داشته‌باشید که جرم عناصر فهرست‌شده در جدول داده شده در این کتاب جرم نسبی برحسب واحد جرم اتمی (amu) یا *دالتون* است. واحد جرم اتمی مبتنی بر یک مقیاس نسبی است که در آن مرجع ایزوتوپ کربن $^{12}C$ است که به آن جرم دقیقاً ۱۲ amu *تخصیص داده شده است*. لذا، amu طبق تعریف ۱/۱۲ جرم یک اتم $^{12}C$ خنثی است. لذا، جرم مولی $^{12}C$ به صورت جرم برحسب گرم $۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$ اتم ایزوتوپ کربن-۱۲، یا دقیقاً ۱۲ g تعریف می‌شود. به همین نحو، جرم مولی هر عنصر دیگر برابر جرم برحسب گرم $۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}$ اتم از آن عنصر و برابر جرم اتمی عنصر برحسب واحد amu است. بنابراین، جرم اتمی اکسیژن طبیعی ۱۵٫۹۹۹۴ amu است؛ جرم مولی آن ۱۵٫۹۹۹۴ g است.

## ۲ الف - ۳. میلی‌مول

گاهی مناسب است محاسبات را به‌جای مول با میلی‌مول انجام دهیم که در آن میلی‌مول ۱/۱۰۰۰ مول است. جرم بر حسب گرم یک میلی‌مول برابر ۱/۱۰۰۰ جرم مولی است.

$$۱\ \text{mmol} = ۱۰^{-۳}\ \text{mol}$$

## ۲ الف - ۴. محاسبهٔ مقدار جسم بر حسب مول یا میلی‌مول

دو مثال زیر نشان می‌دهد که چگونه تعداد مولها یا میلی‌مولهای یک گونه را می‌توان از جرم آن برحسب گرم یا از جرم یک گونهٔ شیمیایی مربوط به دست آورد.

**مثال ۲-۱**

چند مول یا میلی‌مول بنزوییک اسید (۱۲۲٫۱ g) در ۲٫۰۰ g از اسید خالص موجود است؟

اگر HBz را برای نشان دادن بنزوییک اسید به‌کار بریم، می‌توان نوشت که ۱ mol HBz جرمی برابر ۱۲۲٫۱ g دارد. لذا،

$$\text{HBz مقدار} = ۲٫۰۰\ g\ HBz \times \frac{۱\ mol\ HBz}{۱۲۲٫۱\ g\ HBz} = ۰٫۰۱۶۴\ mol\ HBz$$

برای به دست آوردن تعداد میلی‌مولها، بر جرم میلی‌مولی (۰٫۱۲۲۱ g/mol) تقسیم می‌کنیم. یعنی

$$\text{HBz مقدار} = ۲٫۰۰\ g\ HBz \times \frac{۱\ mmol\ HBz}{۰٫۱۲۲۱\ g\ HBz} = ۱۶٫۴\ mmol\ HBz$$

---

**تعداد مولهای یک گونه X به صورت زیر داده می‌شود**

$$\text{X تعداد مول} = \frac{gX}{gX/mol\ X} = gX \times \frac{mol\ X}{gX}$$

**تعداد میلی‌مولها به صورت زیر داده می‌شود**

$$\text{X تعداد میلی‌مول} = \frac{gX}{gX/mmol\ X} = gX \times \frac{mmol\ X}{gX}$$

---

**مثال ۲-۲**

چند گرم $Na^+$ (۲۲٫۹۹ g/mol) در ۲۵٫۰ g از $Na_2SO_4$ (۱۴۲٫۰ g/mol) موجود است؟

از فرمول شیمیایی نتیجه می‌شود که ۱ مول از $Na_2SO_4$ حاوی ۲ مول $Na^+$ است. لذا

$$Na^+\ \text{تعداد مول} = Na_2SO_4\ \text{تعداد مول} \times \frac{۲\ mol\ Na^+}{mol\ Na_2SO_4}$$

برای به دست‌آوردن تعداد مولهای $Na_2SO_4$ مانند مثال ۲-۱ عمل می‌کنیم.

$$Na_2SO_4\ \text{تعداد مول} = ۲۵٫۰\ g\ Na_2SO_4 \times \frac{۱\ mol\ Na_2SO_4}{۱۴۲٫۰\ g\ Na_2SO_4}$$

ترکیب این معادله با معادلهٔ اول می‌دهد

$$Na^+\ \text{تعداد مول} = ۲۵٫۰\ g\ Na_2SO_4 \times \frac{۱\ mol\ Na_2SO_4}{۱۴۲٫۰\ g\ Na_2SO_4} \times \frac{۲\ mol\ Na^+}{mol\ Na_2SO_4}$$

برای به دست‌آوردن جرم سدیم در ۲۵٫۰ g $Na_2SO_4$، تعداد مولهای $Na^+$ را در جرم مولی $Na^+$ یا ۲۲٫۹۹ g ضرب می‌کنیم. یعنی

$$Na^+\ \text{جرم} = Na^+\ \text{تعداد مولهای} \times \frac{۲۲٫۹۹\ g\ Na^+}{mol\ Na^+}$$

جانشینی معادلهٔ قبلی، تعداد گرمهای $Na^+$ را به دست می‌دهد

$$\text{جرم } Na^+ = ۲۵٫۰ \text{ g } Na_2SO_4 \times \frac{۱ \text{ mol } Na_2SO_4}{۱۴۲٫۰ \text{ g } Na_2SO_4} \times \frac{۲ \text{ mol } Na^+}{\text{mol } Na_2SO_4} \times \frac{۲۲٫۹۹ \text{ g } Na^+}{\text{mol } Na^+}$$

$$= ۸٫۱۰ \text{ g } Na^+$$

---

**هنگامی‌که محاسبات از این نوع را انجام می‌دهید، تمام واحدها را مانند آنچه که ما در سرتاسر این فصل انجام می‌دهیم به‌کار برید. این تمرین اغلب خطاهایی را که در تنظیم معادلات مرتکب می‌شوید آشکار می‌سازد.**

---

## ۲ ب. محلولها و غلظت آنها

### ۲ ب ـ ۱. غلظت محلولها

شیمیدان غلظت جامدات در محلول را به چند طریق بیان می‌کند. بهترین آنها در این بخش تشریح می‌شود.

### غلظت مولار

غلظت مولار ($c_x$) محلول گونهٔ شیمیایی X برابر است با تعداد مولهایی که در یک لیتر محلول موجود است (نه یک *لیتر از حلال*). واحد غلظت مولار، مولاریته، M است که بعد $mol\ L^{-1}$ را دارد. مولاریته همچنین تعداد میلی‌مولهای یک حل‌شده را در میلی‌لیتر محلول بیان می‌کند.

$$c_x = \frac{\text{تعداد مولهای حل‌شده}}{\text{تعداد لیتر محلول}} = \frac{\text{تعداد میلی‌مولهای حل‌شده}}{\text{تعداد میلی‌لیتر محلول}} \qquad (۲\text{-}۱)$$

**مثال ۲-۳**

غلظت مولار اتانول را در یک محلول آبی که حاوی ۲٫۳۰ g از $C_2H_5OH$ (۴۶٫۰۷ g/mol) در ۳٫۵۰ L محلول است محاسبه کنید.

از آنجا که واحد مولاریته تعداد مولهای حل‌شده در لیتر محلول است، هر دو کمیت مورد نیاز خواهد بود. تعداد لیترها برابر ۳٫۵۰ داده شده است، لذا نیاز داریم تعداد گرمهای اتانول را به تعداد مولهای مربوط اتانول تبدیل و این عدد را بر حجم تقسیم کنیم.

$$\text{تعداد مولهای } C_2H_5OH = ۲٫۳۰ \text{ g } C_2H_5OH \times \frac{۱ \text{ mol } C_2H_5OH}{۴۶٫۰۷ \text{ g } C_2H_5OH}$$

$$= ۰٫۰۴۹۹۲ \text{ mol } C_2H_5OH$$

برای به‌دست‌آوردن غلظت مولار، $c_{C_2H_5OH}$، تعداد مولها را بر حجم تقسیم می‌کنیم. لذا،

$$c_{C_2H_5OH} = \frac{0٫0492\ mol\ C_2H_5OH}{3٫50\ L} = 0٫0143\ mol\ C_2H_5OH/L = 0٫0143\ M$$

**مولاریتهٔ تجزیه‌ای.** مولاریتهٔ *تجزیه‌ای* یک محلول *کل* تعداد مولهای یک حل‌شده در یک لیتر محلول (یا کل تعداد میلی‌مولها را در یک میلی‌لیتر) به دست می‌دهد. بدین معنی که مولاریتهٔ تجزیه‌ای دستورکاری را برای تهیهٔ محلول در اختیار می‌گذارد. مثلاً، محلول سولفوریک اسیدی راکه غلظت تجزیه‌ای $1٫0\ M$ دارد می‌توان با حل‌کردن $1٫0\ mol$، یا $98\ g$ از $H_2SO_4$ در آب و رقیق‌کردن تا دقیقاً $1٫0\ L$ تهیه کرد.

---

**مولاریتهٔ *تجزیه‌ای* چگونگی تهیهٔ یک محلول با مولاریته معینی را در اختیار می‌گذارد.**

**مولاریتهٔ $c_x$ تعریف‌شده با معادلهٔ ۲ـ۱ یک مولاریتهٔ تجزیه‌ای است.**

---

**مولاریتهٔ تعادلی یاگونه‌ای.** مولاریتهٔ *گونه‌ای* یا *تعادلی* غلظت مولار یک گونهٔ ویژه را در یک محلول در تعادل بیان می‌کند. برای بیان مولاریتهٔ گونه‌ای، لازم است چگونگی رفتار حل‌شده را هنگام حل‌شدن آن در یک حلال بدانیم. مثلاً، مولاریتهٔ گونه‌ای $H_2SO_4$ در یک محلول با یک غلظت تجزیه‌ای $1٫0\ M$، برابر $0٫0\ M$ است، زیرا سولفوریک اسید به طورکامل به مخلوطی از یونهای $H_3O^+$ و $HSO_4^-$ و $SO_4^{2-}$ تفکیک می‌شود. اساساً هیچ مولکولی به صورت $H_2SO_4$ در این محلول موجود نیست. غلظت تعادلی و لذا مولاریتهٔ گونه‌ای این سه یون به ترتیب $1٫01$، $0٫99$ و $0٫01\ M$ است.

---

**برخی از شیمیدانان ترجیح می‌دهند بین غلظتهای گونه‌ای و تجزیه‌ای به طریق متفاوتی تمایز قائل شوند. استفاده از *غلظت مولار* برای غلظت گونه‌ای و *غلظت فرمال* (F) برای غلظت تجزیه‌ای. بااستفاده از این قرارداد در مثال خود، می‌توان گفت که غلظت فرمال $H_2SO_4$ برابر $1٫0\ F$ است، در حالی‌که غلظت مولار آن $0٫0\ M$ است، زیرا هیچ $H_2SO_4$ تفکیک نشده‌ای در محلول وجود ندارد.**

**در اینجا، مولاریتهٔ *تجزیه‌ای* $H_2SO_4$ با رابطهٔ $c_{H_2SO_4} = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$ داده می‌شود، زیرا تنها دو گونهٔ حاوی سولفات در محلول وجود دارد.**

---

غلظت مولار تعادلی اغلب با قراردادن کروشه در دو طرف فرمول شیمیایی برای گونه نشان داده می‌شود. لذا، برای محلول $H_2SO_4$ با غلظت تجزیه‌ای $1٫0\ M$ می‌توان نوشت:

$$[H_2SO_4] = ۰٫۰۰\ M$$
$$[HSO_4^-] = ۰٫۹۹\ M$$
$$[H_3O^+] = ۱٫۰۱\ M$$
$$[SO_4^{2-}] = ۰٫۰۱\ M$$

**مثال ۲-۴**

غلظتهای مولار تجزیه‌ای و تعادلی گونه‌های حل‌شده در یک محلول آبی حـاوی ۲۸۵ mg از تری‌کلرواستیک اسید، $Cl_3CCOOH$ (۱۶۳٫۴ g/mol) در ۱۰٫۰ mL را محاسبه کـنید (اسـید ٪۷۳ در آب یونیده می‌شود).

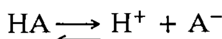
مانند مثال ۲-۳، تعداد مولهای $Cl_3CCOOH$ راکه به صورت HA نشان می‌دهیم محاسبه و بر حجم محلول، ۱۰٫۰ mL یا ۰٫۰۱۰۰ L تقسیم می‌کنیم. لذا

$$\text{HA تعداد مول} = ۲۸۵\ \text{mg HA} \times \frac{۱\ \text{g HA}}{۱۰۰۰\ \text{mg HA}} \times \frac{۱\ \text{mol HA}}{۱۶۳٫۴\ \text{g HA}}$$

بنابراین، غلظت مولار تجزیه‌ای $c_{HA}$ به صورت زیر است

$$c_{HA} = \frac{۱٫۷۴۴ \times ۱۰^{-۳}\ \text{mol HA}}{۱۰٫۰\ \text{mL}} = \frac{۱۰۰۰\ \text{mL}}{\text{L}} = ۰٫۱۷۴\ \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} = ۰٫۱۷۴\ M$$

در این محلول، ٪۷۳ از HA تفکیک می‌شود تا $H^+$ و $A^-$ به دست دهد:



$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

غلظت گونه‌ای $A^-$ برابر ٪۷۳ غلظت تجزیه‌ای HA است. یعنی،

$$[A^-] = ۰٫۱۷۴\ \frac{\text{mol HA}}{\text{L}} \times \frac{۷۳\ \text{mol}\ A^-}{۱۰۰\ \text{mol HA}} = ۰٫۱۲۷\ M$$

غلظت گونه‌ای HA برابر غلظت تجزیه‌ای اسید (۰٫۱۷۴ M) منهای غلظت $A^-$ است. یعنی

$$[HA] = (۰٫۱۷۴ - ۰٫۱۲۷) = ۰٫۰۴۷\ M$$

از آنجا که یک مول $H^+$ به ازای هر مول $A^-$ تشکیل می‌شود، می‌توان نوشت

$$[H^+] = [A^-] = ۰٫۱۲۷\ M$$

### مثال ۲ـ۵

تهیهٔ L ۲٫۰۰ از $BaCl_2$ M ۰٫۱۰۸ را از $BaCl_2.2H_2O$ (۲۴۴٫۳ g/mol) شرح دهید.

برای تعیین تعداد گرمهای حل‌شده که باید حل و به L ۲٫۰۰ رقیق شود، می‌دانیم که ۱ مول دو آبه ۱ مول $BaCl_2$ به دست می‌دهد. بنابراین برای تهیهٔ این محلول به مقدار زیر نیاز داریم:

$$۲٫۰۰\,\cancel{L} \times \frac{۰٫۱۰۸\ \text{mol}\ BaCl_2.2H_2O}{\cancel{L}} = ۰٫۲۱۶\ \text{mol}\ BaCl_2.2H_2O$$

لذا، جرم $BaCl_2.2H_2O$ برابر است با

$$۰٫۲۱۶\ \cancel{\text{mol}\ BaCl_2.2H_2O} \times \frac{۲۴۴٫۳\,\text{g}\ BaCl_2.2H_2O}{\cancel{\text{mol}\ BaCl_2.2H_2O}} = ۵۲٫۸\,\text{g}\ BaCl_2.2H_2O$$

۵۲٫۸ g از $BaCl_2.2H_2O$ را در آب حل و به L ۲٫۰۰ رقیق کنید.

### مثال ۲ـ۶

تهیهٔ mL ۵۰۰ از $Cl^-$ M ۰٫۰۷۴۰ از $BaCl_2.2H_2O$ جامد (۲۴۴٫۳ g/mol) را شرح دهید.

$$\text{جرم}\ BaCl_2.2H_2O = \frac{۰٫۰۷۴۰\ \cancel{\text{mol}\ Cl^-}}{\cancel{L}} \times ۰٫۵۰۰\,\text{L} \times \frac{۱\ \cancel{\text{mol}\ BaCl_2.2H_2O}}{۲\ \cancel{\text{mol}\ Cl^-}}$$

$$\times \frac{۲۴۴٫۳\,\text{g}\ BaCl_2.2H_2O}{\cancel{\text{mol}\ BaCl_2.2H_2O}} = ۴٫۵۲\,\text{g}\,BaCl_2.2H_2O$$

۴٫۵۲ g از $BaCl_2.2H_2O$ را در آب حل و به L ۰٫۵۰۰ یا mL ۵۰۰ رقیق کنید.

## غلظت درصد

اغلب غلظتها را برحسب درصد (قسمت درصد) بیان می‌کنیم. متأسفانه، این عمل می‌تواند به سردرگمی منجر شود، زیرا ترکیب درصد یک محلول را می‌توان به چند طریق بیان کرد. سه روش عبارت‌اند از

$$\text{درصد وزنی}\left(\frac{w}{w}\right) = \frac{\text{جرم حل‌شده}}{\text{جرم محلول}} \times ۱۰۰\% \qquad (۱)$$

$$\text{درصد حجمی}\left(\frac{v}{v}\right) = \frac{\text{حجم حل‌شده}}{\text{حجم محلول}} \times ۱۰۰\% \qquad (۲)$$

$$\text{درصد}\ \frac{\text{وزنی}}{\text{حجمی}}\left(\frac{w}{v}\right) = \frac{\text{جرم حل‌شده، g}}{\text{حجم محلول، mL}} \times ۱۰۰\% \qquad (۳)$$

---

**درصد وزنی را بهتر است درصد جرمی بنامیم و با m/m نشان دهیم. اصطلاح درصد وزنی به‌حدی در نوشتارهای شیمیایی به‌کار می‌رود که ما نیز از آن در سرتاسر این کتاب استفاده خواهیم کرد.**

---

توجه کنید که مخرج در هر یک از این عبارتها به جای حلال، به *محلول* اشاره دارد. همچنین توجه کنید که دو رابطه اول به واحد به‌کار رفته بستگی ندارد، البته مشروط بر اینکه هماهنگی بین صورت و مخرج کسر وجود داشته باشد. واحدها در رابطهٔ سوم یکدیگر را حذف نمی‌کنند و بنابراین، باید مشخص شوند. از سه رابطهٔ بالا، تنها درصد وزنی مستقل از دماست.

برای بیان غلظت واکنشگرهای آبی تجاری اغلب از درصد وزنی استفاده می‌شود. مثلاً، نیتریک اسید به صورت محلول ٪۷۰ فروخته می‌شود که می‌رساند واکنشگر حاوی ۷۰ g از $HNO_3$ در ۱۰۰ g محلول است (مثال ۲ـ۱۰ را ببینید).

درصد حجمی معمولاً برای مشخص‌کردن غلظت محلولهای تهیه‌شده با رقیق‌کردن یک مایع خالص با مایع دیگر به‌کار می‌رود. مثلاً، محلول آبی ٪۵ متانول معمولاً می‌رساند که محلول با رقیق‌کردن ۵٫۰ mL متانول با آب کافی تا ۱۰۰ mL به دست آمده است.

درصد حجمی / وزنی اغلب برای نشان‌دادن ترکیب محلولهای رقیق آبی واکنشگرهای جامد به‌کار می‌رود. مثلاً، نقره نیترات آبی ٪۵ *اغلب* به محلول تهیه شده از حل‌کردن ۵ g نقره نیترات در آب کافی برای به دست آوردن ۱۰۰ mL محلول اشاره دارد.

برای دوری جستن از عدم قطعیت، همیشه نوع ترکیب درصد مورد بحث را مشخص سازید. اگر این اطلاعات در دسترس نیست، مصرف‌کننده باید از روی حدس تصمیم بگیرد که کدام یک از چند نوع درگیر است. خطای بالقوهٔ حاصل از انتخاب غلط قابل توجه است. مثلاً، سدیم هیدروکسید ٪۵۰ (w/w) حاوی ۷۶۳ g از واکنشگر در لیتر است که متناظر با ٪۷۶٫۳ (w/v) سدیم هیدروکسید است.

---

**همیشه نوع درصد را هنگام گزارش غلظت به این طریق مشخص سازید.**

---

## قسمت در میلیون و قسمت در میلیارد

برای هر محلول رقیق، قسمت در میلیون (ppm) راهی مناسب برای بیان غلظت است:

$$c_{ppm} = \frac{\text{جرم حل‌شده}}{\text{جرم محلول}} \times 10^6 \text{ ppm}$$

که در آن $c_{ppm}$ غلظت برحسب قسمت در میلیون است. واحدهای جرم در صورت و مخرج کسر باید مطابقت داشته باشند. حتی برای محلولهای رقیقتر، به جای $10^6$ ppm، $10^9$ ppb در

**یک قاعدهٔ سرانگشتی برای محاسبهٔ قسمت در میلیون این است که به خاطر داشته باشیم برای محلولهای رقیق که چگالی آنها تقریباً $۱٫۰۰ \text{ ml}$ است، $۱٫۰۰ \text{ mg/L} = ۱ \text{ ppm}$. یعنی،**

$$c_{\text{ppm}} = \frac{\text{جرم حل‌شده (mg)}}{\text{حجم محلول (L)}} \qquad (۲\text{-}۲)$$

معادلهٔ بالا به‌کار می‌رود تا نتایج را برحسب قسمت در میلیارد (ppb) به دست دهد. عبارت قسمت در *هزار* (ppt) نیز به ویژه در اقیانوس‌شناسی به‌کار برده می‌شود.

### مثال ۲-۷

مولاریتهٔ $K^+$ در یک محلول آبی حاوی $۶۳٫۳ \text{ ppm}$ از $K_3Fe(CN)_6$ $(۳۲۹٫۲ \text{ g/mol})$ چیست؟

در نظر داریم محلولی تهیه کنیم که حاوی $۶۳٫۳ \text{ g}$ از حل‌شده در $۱۰^۶ \text{ g}$ محلول باشد. چگالی چنین محلول آبی رقیقی اساساً برابر چگالی آب خالص یا حدود $۱٫۰۰ \text{ g/mL}$ یا $۱۰۰۰ \text{ g/L}$ است. لذا می‌توان نوشت

$$c_{K^+} = \frac{۶۳٫۳ \text{ g } K_3Fe(CN)_6}{۱۰^۶ \text{ g soln}} \times \frac{۱۰^۳ \text{ g soln}}{\text{L soln}} \times \frac{۱ \text{ mol } K_3Fe(CN)_6}{۳۲۹٫۲ \text{ g } K_3Fe(CN)_6} \times \frac{۳ \text{ mol } K^+}{\text{mol } K_3Fe(CN)_6}$$

$$c_{K^+} = ۵٫۷۷ \times ۱۰^{-۴} \frac{\text{mol } K^+}{\text{L}}$$

### نسبت حجمی محلول-رقیق‌کننده

ترکیب یک محلول رقیق‌کننده راگاهی برحسب یک محلول غلیظ و حجم حلال به‌کار برده شده برای رقیق‌کردن آن مشخص می‌کنند. حجم محلول غلیظ توسط دو نقطه (:) از حجم محلول رقیق جدا می‌شود. لذا، محلول HCl ۱:۴ حاوی چهار حجم آب برای هر حجم هیدروکلریک اسید غلیظ است. این روش نمادگذاری اغلب از این نظر گمراه‌کننده است که غلظت محلول اولیه برای خواننده همیشه آشکار نیست. مضافاً، در برخی موارد، ۱:۴ بدین معنی است که یک حجم را با سه حجم رقیق کنید. با توجه به این احتمالات اشتباه، باید در برابر عدم قطعیتهای همراه با نسبت محلول-رقیق‌کننده هنگام برخورد با آن آماده باشید.

### تابعهای p-

دانشوران اغلب غلظت یک گونه را برحسب *تابع p-* یا *مقدار p-* آن بیان می‌کنند. مقدار p- برابر

با لگاریتم منفی (برحسب پایهٔ ۱۰) غلظت مولار آن گونه است. لذا، برای گونهٔ X

$$pX = -\log[X]$$

---

**متداولترین تابع-p، pH است که لگاریتم منفی $[H^+]$ است. یعنی، $pH = -\log[H^+]$. شیمیدان pH را به عنوان یک مفهوم ریاضی به‌کار می‌برد؛ این یک مفهوم شیمیایی ندارد.**

---

به طوری که با مثال زیر نشان داده می‌شود، مقادیر-p از این مزیت برخوردارند که امکان بیان غلظتهایی را که با مرتبه‌های بزرگی ده تغییر می‌کند، برحسب اعداد مثبت کوچک میسر می‌سازند.

### مثال ۲-۸

مقدار-p برای هر یون را در محلولی که نسبت به NaCl، $۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ M و نسبت به HCl، $۵٫۴ \times ۱۰^{-۴}$ M است، محاسبه کنید.

$$pH = -\log[H^+] = -\log(۵٫۴ \times ۱۰^{-۴}) = -\log ۵٫۴ - \log ۱۰^{-۴}$$

$$= -۰٫۷۳ - (-۴) = ۳٫۲۷$$

برای به دست آوردن pNa، می‌توان نوشت

$$pNa = -\log(۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}) = -\log ۲٫۰۰ - \log ۱۰^{-۳}$$

$$= -۰٫۳۰۱ - (-۳٫۰۰) = ۲٫۶۹۹$$

غلظت کل $Cl^-$ به وسیلهٔ مجموع غلظت دو حل‌شده داده می‌شود:

$$[Cl^-] = ۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}M + ۵٫۴ \times ۱۰^{-۴}M = ۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}M + ۰٫۵۴ \times ۱۰^{-۳}M$$

$$= ۲٫۵۴ \times ۱۰^{-۳}M$$

$$pCl = -\log ۲٫۵۴ \times ۱۰^{-۳} = ۲٫۵۹۵$$

توجه کنید که در مثالهای ۲-۸ و ۲-۹، نتایج طبق قواعد فهرست‌شده در صفحهٔ ۱۱۰ گرد شده‌اند.

### مثال ۲-۹

غلظت مولار $Ag^+$ را در محلولی که pAg آن برابر با ۶٫۳۷۲ است محاسبه کنید

$$pAg = -\log[Ag^+] = ۶٫۳۷۲$$

$$\log[Ag^+] = -۶٫۳۷۲ = ۰٫۶۲۸ - ۷٫۰۰۰$$
$$[Ag^+] = \text{antilog}(۰٫۶۲۸) \times \text{antilog}(-۷٫۰۰۰) = ۴٫۲۴۶ \times ۱۰^{-۷} = ۴٫۲۵ \times ۱۰^{-۷}$$

**کلید antilog روی برخی از ماشینهای حساب دستی با $۱۰^x$ نشان داده شده است. روی برخی دیگر می‌توانید antilog را با فشاردادن INV و سپس LOG به‌دست آورید.**

## ۲ ب ـ ۲. چگالی و گرانی ویژهٔ محلولها

با چگالی و گرانی ویژه اغلب در نوشتارهای تجزیه برخورد می‌کنیم. *چگالی* یک حجم عبارت است از جرم آن به ازای حجم واحد، در حالی‌که گرانی ویژهٔ آن برابر است با نسبت جرم آن به حجم یکسانی از آب در یک دمای مشخص (معمولاً ۴°C). واحد چگالی کیلوگرم بر لیتر یا گرم بر میلی‌لیتر در سیستم متریک است. گرانی ویژه بدون بعد است و لذا به سیستم یا واحد ویژه‌ای وابسته نیست. بدین دلیل، گرانی ویژه به طور گسترده‌ای در تشریح کالاهای بازرگانی به‌کار برده می‌شود. از آنجا که چگالی تقریباً ۱٫۰۰ g/mL است، و چون سیستم متریک را در سرتاسر این کتاب به‌کار می‌بریم، چگالی و گرانی ویژه اغلب به جای یکدیگر به‌کار برده می‌شوند.

### مثال ۲ـ۱۰

غلظت مولار $HNO_3$ (۶۳٫۰ g/mol) را در محلولی که گرانی ویـژه آن ۱٫۴۲ است و $HNO_3$ ۷۰٪ (w/w) دارد، محاسبه کنید.

برای به دست آوردن مولاریتهٔ اسید، ابتدا جرم را برحسب گـرم اسـید در یک لیـتر مـحلول محاسبه می‌کنیم. سپس جرم اسید برحسب گرم را به مولهای اسید در لیتر تبدیل می‌کنیم.

برای محاسبهٔ جرم اسید در لیتر محلول غلیظ می‌توان نوشت

$$\frac{\text{g } HNO_3}{\text{L واکنشگر}} = \frac{۱٫۴۲\,\cancel{\text{g واکنشگر}}}{\cancel{\text{mL واکنشگر}}} \times \frac{۱۰^۳\,\cancel{\text{mL واکنشگر}}}{\text{L واکنشگر}} \times \frac{۷۰\text{ g } HNO_3}{۱۰۰\,\cancel{\text{g واکنشگر}}} = \frac{۹۹۴\text{ g } HNO_3}{\text{L واکنشگر}}$$

سپس برای تبدیل به مول در لیتر، به صورت زیر عمل می‌کنیم:

$$c_{HNO_3} = \frac{۹۹۴\,\cancel{\text{g } HNO_3}}{\text{L واکنشگر}} \times \frac{۱\text{ mol } HNO_3}{۶۳٫۰\,\cancel{\text{g } HNO_3}} = \frac{۱۵٫۸\text{ mol } HNO_3}{\text{L واکنشگر}} = ۱۶\text{ M}$$

### مثال ۲ـ۱۱

تهیهٔ ۱۰۰ mL از ۶٫۰ M HCl را از محلول غلیظی که دارای گرانی ویژهٔ ۱٫۱۸ است و نسبت به HCl (۳۶٫۵ g/mol)، ۳۷٪ (w/w) است شرح دهید.

**گرانی ویژهٔ اسیدها و بازهای موجود تجاری**

| واکنشگر | غلظت نوعی ٪ (w/w) | گرانی ویژهٔ نوعی |
|---|---|---|
| استیک اسید | ۹۹٫۷ | ۱٫۰۵ |
| آمونیاک | ۲۹٫۰ | ۰٫۹۰ |
| هیدروکلریک اسید | ۳۷٫۲ | ۱٫۱۹ |
| هیدروفلوئوریک اسید | ۴۹٫۵ | ۱٫۱۵ |
| | ۷۰٫۵ | ۱٫۴۲ |
| نیتریک اسید | ۷۱٫۰ | ۱٫۶۷ |
| پرکلریک اسید | ۸۶٫۰ | ۱٫۷۱ |
| فسفریک اسید | ۹۶٫۵ | ۱٫۸۴ |
| سولفوریک اسید | | |

**چگالی یک گاز معمولاً برحسب g/L بیان می‌شود. چگالی یک مایع یا یک جامد معمولاً برحسب g/mL بیان می‌شود.**

مانند مثال ۲ـ۱۰ عمل می‌کنیم؛ ابتدا مولاریتهٔ واکنشگر غلیظ را به دست می‌آوریم. سپس تعداد مولهای اسید را که برای محلول رقیق نیاز داریم محاسبه می‌کنیم. در نهایت، رقم دوم را بر رقم اول تقسیم می‌کنیم تا حجم اسید غلیظ لازم را به دست آوریم. لذا، بـرای بـه دست آوردن مولاریتهٔ واکنشگر غلیظ می‌توان نوشت

$$c_{\mathrm{HCl}} = \frac{1{,}18 \times 10^{3}\ \text{g واکنشگر}}{\text{L واکنشگر}} \times \frac{37\ \text{g HCl}}{100\ \text{g واکنشگر}} \times \frac{1\ \text{mol HCl}}{36{,}5\ \text{g HCl}} = 12{,}0\ \text{M}$$

تعداد مولهای HCl لازم با رابطهٔ زیر داده شده است

$$\text{HCl تعداد مول} = 100\ \text{mL} \times \frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}} \times \frac{6{,}0\ \text{mol HCl}}{\text{L}} = 0{,}600\ \text{mol}$$

در نهایت، برای به دست آوردن حجم واکنشگر غلیظ، می‌توان نوشت

$$\text{حجم واکنشگر غلیظ} = 0{,}600\ \text{mol HCl} \times \frac{1\ \text{L واکنشگر}}{12{,}0\ \text{mol HCl}} = 0{,}0500\ \text{L یا } 50{,}0\ \text{mL}$$

لذا ۵۰ mL واکنشگر غلیظ را تا ۱۰۰ mL رقیق کنید.

حل مثال ۲ـ۱۱ مبتنی بر رابطهٔ مفید زیر است که دفعات زیادی از آن استفاده می‌کنیم:

$$V_{\text{غلیظ}} \times c_{\text{غلیظ}} = V_{\text{رقیق}} \times c_{\text{رقیق}} \qquad (۲\text{-}۳)$$

که در آن دو عبارت در سمت چپ حجم و غلظت مولار محلول غلیظ‌اند که برای تهیهٔ محلول رقیق با حجم و غلظت داده شده با عبارتهای مربوط در سمت راست به‌کار برده می‌شوند. این معادله بر اساس این واقعیت استوار است که تعداد مولهای حل‌شده در محلول رقیق باید برابر با تعداد مولها در واکنشگر غلیظ باشد. توجه کنید مادام‌که واحدهای یکسانی برای هر دو محلول به‌کار بریم، حجمها را می‌توانیم برحسب میلی‌لیتر یا لیتر بیان کنیم.

---

**معادله ۲-۳ را می‌توان با L و mol/L یا mL و mmol/mL به‌کار بریم. لذا،**

$$L_{\text{غلیظ}} \times \frac{mol_{\text{غلیظ}}}{L_{\text{غلیظ}}} = L_{\text{رقیق}} \times \frac{mol_{\text{رقیق}}}{L_{\text{رقیق}}}$$

$$mL_{\text{غلیظ}} \times \frac{mmol_{\text{غلیظ}}}{mL_{\text{غلیظ}}} = mL_{\text{رقیق}} \times \frac{mmol_{\text{رقیق}}}{mL_{\text{رقیق}}}$$

---

## ۲ ج. محاسبات استوکیومتری

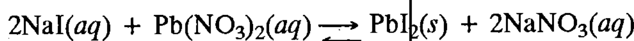
*استوکیومتری* به صورت روابط جرم بین گونه‌های شیمیایی واکنش‌دهنده تعریف می‌شود. در این مرور مختصری بر استوکیومتری و ارتباط آن با محاسبات شیمیایی داریم.

---

***استوکیومتری** **یک واکنش عبارت است از ارتباط بین تعداد مولهای واکنش‌دهنده‌ها و محصولات که با معادلهٔ توازن نشان داده می‌شود.***

---

معادلهٔ موازنهٔ شیمیایی، نسبت ترکیب یا استوکیومتری بین اجسام واکنش‌دهنده و محصولات آنها را بیان می‌کند. لذا معادلهٔ

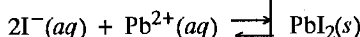


$$2NaI(aq) + Pb(NO_3)_2(aq) \rightleftharpoons PbI_2(s) + 2NaNO_3(aq)$$

نشان می‌دهد که ۲ مول از سدیم یدید آبی با ۱ مول از سرب نیترات آبی ترکیب می‌شود تا ۱ مول از سرب یدید جامد و ۲ مول از سدیم نیترات آبی تولید کند.*

---

* در اینجا بهتر است واکنش را برحسب ترکیبات شیمیایی نشان دهیم. در صورتی‌که بخواهیم توجه خود را بر گونه‌های واکنش‌دهنده متمرکز کنیم، معادلهٔ خالص یونی را ترجیح می‌دهیم:



$$2I^-(aq) + Pb^{2+}(aq) \rightleftharpoons PbI_2(s)$$

**اغلب حالت فیزیکی اجسام شرکت‌کننده در معادله را با حروف (*g*)، (*l*)، (*s*) یا (*aq*) که به‌ترتیب به حالتهای گازی، مایع، جامد و محلول آبی اشاره دارند، نشان می‌دهیم.**

در مثال ۲ـ۱۲ چگونگی ارتباط جرم برحسب گرم واکنش‌دهنده‌ها و محصولات در یک واکنش شیمیایی نشان داده می‌شود. به طوری‌که در شکل ۲ـ۱ نشان داده شده است، این نوع یک فرایند سه مرحله‌ای شامل موارد زیر است: (۱) تبدیل جرم معلوم یک جسم برحسب گرم به تعداد مولهای مربوط؛ (۲) ضرب‌کردن در ضریبی (ضریب *استوکیومتری*) که استوکیومتری را در نظر گیرد؛ و (۳) تبدیل مجدد داده‌ها برحسب مول به واحدهای متریک مورد نظر در جواب

**مثال ۲ـ۱۲**

(الف) چه جرمی از $AgNO_3$ (۱۶۹٫۹ g/mol) برای تبدیل ۲٫۳۳g از $Na_2CO_3$ (۱۰۶٫۰ g/mol) به $Ag_2CO_3$ مورد نیاز است؟ (ب) چه جرمی از $Ag_2CO_3$ (۲۷۵٫۷ g/mol) تشکیل می‌شود؟



$$Na_2CO_3(aq) + 2AgNO_3(aq) \longrightarrow Ag_2CO_3(s) + 2NaNO_3(aq) \qquad \text{(الف)}$$

مرحلهٔ ۱:

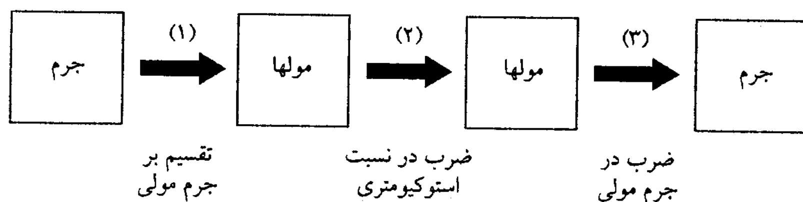
$$\text{تعداد مولهای } Na_2CO_3 = ۲٫۳۳\,\text{g Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{۱\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}{۱۰۶٫۰\ \text{g Na}_2\text{CO}_3} = ۰٫۰۲۱۹۸\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3$$

مرحلهٔ ۲: معادلهٔ توازن نشان می‌دهد که

$$\text{تعداد مولهای } AgNO_3 = ۰٫۰۲۱۹۸\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3 \times \frac{۲\ \text{mol AgNO}_3}{۱\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}$$

$$= ۰٫۰۴۳۹۶\ \text{mol AgNO}_3$$

در اینجا ضریب استوکیومتری عبارت است از ۲ مول $AgNO_3$ به ۱ مول $Na_2CO_3$.




**شکل ۲ـ۱.** نمودار جریان برای انجام محاسبات استوکیومتری

مرحلهٔ ۳:

$$\text{جرم } AgNO_3 = ۰٫۰۴۳۹۶\ \text{mol } AgNO_3 \times \frac{۱۶۹٫۹\ \text{g } AgNO_3}{\text{mol } AgNO_3} = ۷٫۴۷\ \text{g } AgNO_3$$

(ب) $$\text{تعداد مولهای } Ag_2CO_3 = \text{تعداد مولهای } Na_2CO_3 = ۰٫۰۲۱۹۸\ \text{mol}$$

$$\text{جرم } Ag_2CO_3 = ۰٫۰۲۱۹۸\ \text{mol } Ag_2CO_3 \times \frac{۲۷۵٫۷\ \text{g } Ag_2CO_3}{\text{mol } Ag_2CO_3} = ۶٫۰۶\ \text{g } Ag_2CO_3$$

### مثال ۲-۱۳

چنانچه ۲۵٫۰ mL از ۰٫۲۰۰ M $AgNO_3$ با ۵۰٫۰ mL از ۰٫۰۸۰۰ M $Na_2CO_3$ مخلوط شود، چه جرمی از $Ag_2CO_3$ (۲۷۵٫۷ g/mol) تشکیل می‌شود؟

مخلوط کردن این دو محلول به یکی (و تنها یکی) از سه پیامد منجر می‌شود:

(۱) اضافی از $AgNO_3$ بعد از کامل شدن واکنش باقی خواهد ماند.

(۲) اضافی از $Na_2CO_3$ بعد از کامل شدن واکنش باقی خواهد ماند.

(۳) هیچ واکنشگری اضافی نخواهد بود (یعنی، تعداد میلی‌مولهای $Na_2CO_3$ دقیقاً برابر با تعداد میلی مولهای $AgNO_3$ است).

به عنوان قدم اول، با محاسبهٔ تعداد واکنش‌دهنده‌ها (برحسب واحدهای شیمیایی) موجود در شروع واکنش باید مشخص کنیم که کدام یک از این وضعیتها حکمفرماست.

مقادیر اولیه عبارت‌اند از:

$$\text{مقدار } AgNO_3 = ۲۵٫۰\ \text{mL } AgNO_3 \times \frac{۰٫۲۰۰\ \text{mmol } AgNO_3}{\text{mL } AgNO_3}$$

$$= ۵٫۰۰\ \text{mmol } AgNO_3$$

$$\text{مقدار } Na_2CO_3 = ۵۰٫۰\ \text{mL } Na_2CO_3 \times \frac{۰٫۰۸۰۰\ \text{mmol } Na_2CO_3}{\text{mL } Na_2CO_3}$$

$$= ۴٫۰۰\ \text{mmol } Na_2CO_3$$

از آنجا که هر یون $CO_3^{2-}$ با دو یون $Ag^+$ واکنش می‌دهد، ۲ × ۴٫۰۰ = ۸٫۰۰ mmol $AgNO_3$ برای واکنش با $Na_2CO_3$ نیاز خواهد بود. از آنجا که $AgNO_3$ خیلی کم وجود دارد، وضعیت (۲) حکمفرماست و مقدار $Ag_2CO_3$ تولیدشده توسط مقدار $AgNO_3$ موجود محدود می‌شود. لذا

$$Ag_2CO_3 \text{ جرم} = ۵٫۰۰ \text{ mmol AgNO}_3 \times \frac{۱ \text{ mmol Ag}_2\text{CO}_3}{۲ \text{ mmol AgNO}_3} \times \frac{۰٫۲۷۵۷ \text{ g Ag}_2\text{CO}_3}{\text{mmol Ag}_2\text{CO}_3}$$

$$= ۰٫۶۸۹ \text{ g Ag}_2\text{CO}_3$$

### مثال ۲-۱۴

هنگامی که ۲۵٫۰ mL از ۰٫۲۰۰ M $AgNO_3$ با ۵۰٫۰ mL از ۰٫۰۸۰۰ M $Na_2CO_3$ مخلوط شود، چه غلظت تجزیه‌ای مولار از $Na_2CO_3$ در محلول تولید می‌شود؟

تشکیل ۵٫۰۰ میلی‌مول از $AgNO_3$ به ۲٫۵۰ میلی‌مول از $Na_2CO_3$ نیاز دارد. لذا تعداد میلی‌مولهای $Na_2CO_3$ واکنش نکرده با رابطهٔ زیر داده می‌شود.

$$Na_2CO_3 \text{ مقدار} = ۴٫۰۰ \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3 - ۵٫۰۰ \text{ mmol AgNO}_3 \times \frac{۱ \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{۲ \text{ mmol AgNO}_3}$$

$$= ۱٫۵۰ \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3$$

طبق تعریف، مولاریته برابر است با تعداد میلی‌مولهای $Na_2CO_3$ بر میلی‌لیتر. لذا

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{۱٫۵۰ \text{ mmol Na}_2\text{CO}_3}{(۵۰٫۰ + ۲۵٫۰) \text{ mL}} = ۰٫۰۲۰۰ \text{ M Na}_2\text{CO}_3$$

## ۲ د. سؤالات و مسائل

۲-۱. موارد زیر را تعریف کنید:

*(الف) دالتون

(ب) مول

*(ج) مقدار- p

(د) استوکیومتری

۲-۲. بین موارد زیر تمایز قائل شوید:

*(الف) جرم و وزن

(ب) جرم اتمی یک عنصر و جرم مولی آن

(ج) چگالی و گرانی ویژه

(د) غلظت تجزیه‌ای مولار و غلظت تعادلی مولار

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

*۲ـ۳. جرم اتمی Fe چیست؟ جرم مولی Fe چیست؟

۲ـ۴. جرم سکون الکترون $۹٫۱۰۹ \times ۱۰^{-۳۱}$ kg است. جرم مولی الکترون را محاسبه کنید.

*۲ـ۵. دو مثال از واحدهای مشتق‌شده از واحدهای پایهٔ اساسی SI بزنید.

۲ـ۶. با استفاده از یک واحد با یک پیشوند مناسب، کمیتهای زیر را ساده کنید:

*(الف) $۱٫۵ \times ۱۰^{۶}$ Hz

(ب) $۲٫۶۲ \times ۱۰^{-۹}$ g

*(ج) $۶٫۲۳ \times ۱۰^{۴}$ $\mu$mol

(د) $۴٫۰ \times ۱۰^{۹}$ s

*(هـ) ۹۶۴۹۵ C

(و) ۴۷۰۰۰ kg

*۲ـ۷. چند میلی‌مول یون سدیم در ۴٫۱۳ g از ترکیبات زیر موجود است:

(الف) NaBr ؟

(ب) $Na_2C_2O_4$ ؟

(ج) $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ؟

(د) $Na_3AsO_4$ ؟

۲ـ۸. چند یون پتاسیم در ۰٫۵۶۱ g از ترکیبات زیر موجود است:

(الف) KCl ؟

(ب) $K_2SO_4$ ؟

(ج) $K_3PO_4$ ؟

(د) $K_4Fe(CN)_6$ ؟

*۲ـ۹. چند مول در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) ۶٫۸۴ g از $B_2O_3$ ؟

(ب) ۲۹۶ mg از $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ؟

(ج) ۸٫۷۵ g از $Mn_3O_4$ ؟

(د) ۶۷٫۴ mg از $CaC_2O_4$ ؟

۲ـ۱۰. چند میلی‌مول در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) ۷۹٫۸ mg از $H_2$ ؟

(ب) ۸٫۴۳ g از $SO_2$ ؟

(ج) ۶۴٫۴ g از $Na_2CO_3$ ؟

(د) ۴۱۱ mg از $KMnO_4$ ؟

*۲ـ۱۱. چند میلی‌مول از حل‌شده در هر یک از موارد زیر موجود است:

(الف) $2.00\ L$ از $2.76 \times 10^{-3}\ M\ KMnO_4$ ؟
(ب) $750\ mL$ از $0.0416\ M\ KSCN$ ؟
(ج) $250\ mL$ از محلولی که حاوی $4.20\ ppm$ از $CuSO_4$ است؟
(د) $3.50\ L$ از $0.276\ M\ KCl$ ؟

۲ـ۱۲. چند میلی‌مول حل‌شده در هر یک از موارد زیر موجود است:
(الف) $4.25\ mL$ از $0.917\ M\ KH_2PO_4$ ؟
(ب) $0.1020\ L$ از $0.0643\ M\ HgCl_2$ ؟
(ج) $2.81\ L$ از $0.49\ ppm$ محلول $Mg(NO_3)_2$ ؟
(د) $79.8\ mL$ از $0.1379\ M\ NH_4VO_3$ ؟

*۲ـ۱۳. چند میلی‌گرم در هر یک از موارد زیر موجود است:
(الف) ۰٫۶۶۶ مول از $HNO_3$ ؟
(ب) ۳۰۰ میلی‌مول از $MgO$ ؟
(ج) ۰٫۱۹ مول از $NH_4NO_3$ ؟
(د) ۵٫۳۲ مول از $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$ $(548.22\ g/mol)$ ؟

۲ـ۱۴. چند گرم در هر یک از موارد زیر موجود است:
(الف) ۱٫۳۲ میلی‌مول از $H_2O_2$ ؟
(ب) ۰٫۴۶۶ مول از $NH_4VO_3$ $(117.0\ g/mol)$ ؟
(ج) ۵٫۳۸ مول از $MgNH_4PO_4$ ؟
(د) ۲۶٫۷ میلی‌مول از $KH(IO_3)_2$ ؟

۲ـ۱۵. چند میلی‌گرم حل‌شده در هر یک از موارد زیر موجود است:
*(الف) $26.0\ mL$ از $0.150\ M$ ساکاروز $(342\ g/mol)$ ؟
*(ب) $2.92\ L$ از $5.23 \times 10^{-3}\ M\ H_2O_2$ ؟
(ج) $737\ mL$ از محلولی که حاوی $6.38\ ppm$ از $Pb(NO_3)_2$ است؟
(د) $6.75\ mL$ از $0.0619\ M\ KNO_3$ ؟

۲ـ۱۶. چند گرم حل‌شده در هر یک از موارد زیر موجود است:
*(الف) $450\ mL$ از $0.164\ M\ H_2O_2$ ؟
*(ب) $27.0\ mL$ از $8.75 \times 10^{-4}\ M$ بنزوییک اسید $(122\ g/mol)$ ؟
(ج) $3.50\ L$ از محلولی که حاوی $21.7\ ppm$ از $SnCl_2$ است؟
(د) $21.7\ mL$ از $0.0125\ M\ KBrO_3$ ؟

۲ـ۱۷. مقدار p ـ را برای هر یک از یونهای نشان داده‌شده در زیر محاسبه کنید:
*(الف) $Na^+$، $Cl^-$ و $OH^-$ را در محلولی که نسبت به $NaCl$، $0.116\ M$ و نسبت به

۲ـ۲۶. محلول آبی سیرشدهٔ سدیم کرومات ۴۰٫۶٪ (w/w) $Na_2CrO_4$ (۱۶۲٫۰ g/mol) و گرانی ویژهٔ آن ۱٫۴۳۰ است. موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) غلظت تجزیه‌ای مولار $Na_2CrO_4$ را

(ب) pNa این محلول را

(ج) گرمهای حل‌شده در ۱٫۰۰ L از $Na_2CrO_4$ سیرشده را

*۲ـ۲۷. تهیهٔ هر یک از موارد زیر را شرح دهید:

(الف) ۵۰۰ mL از ۶٫۵۰٪ (w/v) اتانول آبی را ($C_2H_5OH$، ۴۶٫۱ g/mol)

(ب) ۵۰۰ g از ۶٫۵۰٪ (w/w) اتانول آبی را

(ج) ۵۰۰ mL از ۶٫۵۰٪ (v/v) اتانول آبی را

۲ـ۲۸. چگونه ۶۰۰ mL از محلول آبی با مشخصات زیر تهیه می‌کنید:

(الف) ۲۴٫۰٪ (w/v) استون (۵۸٫۰۸ g/mol) را ؟

(ب) ۲۴٫۰٪ (w/w) استون را؟

(ج) ۲۴٫۰٪ (v/v) استون را؟

*۲ـ۲۹. شرح دهید که چگونه ۲٫۰۰ L از ۰٫۱۵۰ M پرکلریک اسید را از محلول غلیظی که گرانی ویژهٔ آن ۱٫۶۶ و ۷۰٪ (w/w) $HClO_4$ است، تهیه می‌کنید.

۲ـ۳۰. شرح دهید که چگونه ۸۰۰ mL از ۰٫۴۰۰ M آمونیاک آبی را از محلول غلیظی که گرانی ویژه آن ۰٫۹۰ و ۲۷٪ (w/w) $NH_3$ است، تهیه می‌کنید.

۲ـ۳۱. نمادهای شیمیایی (اعداد صحیح کوچک) را برای بیان ضریب استوکیومتری، یا نسبت مورد نیاز برای محاسبهٔ مقدار جسم در ستون B از مقدار معلوم جسم در ستون A به‌کار برید.

| واکنش | | A | B |
|---|---|---|---|
| *(الف) | $Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$ | $AgNO_3$ | $AgCl$ |
| (ب) | $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Ag_2CrO_4(s)$ | $K_2CrO_4$ | $Ag_2CrO_4$ |
| *(ج) | $PO_4^{3-} + 2H_3O^+ \longrightarrow HPO_4^- + 2H_2O$ | $Na_3PO_4$ | $H_3O^+$ |
| (د) | $H_3PO_4 + OH^- \longrightarrow H_3PO_4^-$ | $H_3PO_4$ | $OH^-$ |
| (هـ) | $2Ag^+ + Cu(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Cu^{2+}$ | Cu | Ag |
| *(و) | $I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$ | $Na_2S_2O_3$ | $I_2$ |
| *(ز) | $2CN^- + Ag^+ \longrightarrow Ag(CN)_2^-$ | NACN | $NaAg(CN)_2$ |
| (ح) | $Cu^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow Cu(NH)_4^{2+}$ | $NH_3$ | $Cu(NH_3)_4Cl_2$ |

**۲-۳۲.** جرم نقره برمید (۱۸۷٫۸ g/mol) تولیدشده در اثر مخلوط‌کردن ۲۵٫۰۰ mL از ۰٫۰۶۶۱ M $AgNO_3$ (۱۶۹٫۹ g/mol) با ۴۰٫۰ mL از ۰٫۰۳۹۷ M KBr (۱۱۹٫۰ g/mol) را محاسبه کنید.

***۲-۳۳.** تهیهٔ محلولهای زیر را شرح دهید:

(الف) ۵۰۰ mL از ۰٫۰۷۵۰ M $AgNO_3$ را از واکنشگر جامد

(ب) ۱٫۰۰ L از ۰٫۳۱۵ M HCl را از محلول ۶٫۰۰ M واکنشگر

(ج) ۶۰۰ mL از ۰٫۰۸۲۵ M $K^+$ را از جامد $K_4Fe(CN)_6$

(د) ۴۰۰ mL از ٪۳٫۰۰ (w/v) $BaCl_2$ آبی را از محلول ۰٫۴۰۰ M $BaCl_2$

(هـ) ۲٫۰۰ L از ۰٫۱۲۰ M $HClO_4$ را از واکنشگر تجاری [٪۶۰ $HClO_4$، (w/w)، گرانی ویژه، ۱٫۶۰]

(و) ۹٫۰۰ L از محلول ۶۰٫۰ ppm $Na^+$ را از $Na_2SO_4$ جامد

**۲-۳۴.** تهیهٔ محلولهای زیر را شرح دهید:

(الف) ۵٫۰۰ L از ۰٫۱۵۰ M $KMnO_4$ را از واکنشگر جامد.

(ب) ۴٫۰۰ L از ۰٫۱۷۵ M $HClO_4$ را از محلول ۸٫۰۰ M واکنشگر

(ج) ۴۰۰ mL از محلول ۰٫۰۵۰۰ M $I^-$ را از $MgI_2$

(د) ۲۰۰ mL از ٪۱٫۰۰ (w/v) $CuSO_4$ آبی را از محلول ۰٫۲۱۸ M $CuSO_4$

(هـ) ۱٫۵۰ L از ۰٫۲۱۵ M NaOH را از واکنشگر تجاری غلیظ [٪۵۰ NaOH (w/w)، گرانی ویژه، ۱٫۵۲۵]

(و) ۱٫۵۰ L از محلول ۱۲٫۰ ppm $K^+$ را از $K_4Fe(CN)_6$ جامد

***۲-۳۵.** چنانچه ۵۰٫۰ mL از ۰٫۱۵۰ M $La^{3+}$ با ۷۵٫۰ mL از ۰٫۲۰۲ M $IO_3^-$ مخلوط شود، چه جرمی از $La(IO_3)_3$ جامد (۶۶۳٫۶ g/mol) تشکیل می‌شود؟

**۲-۳۶.** چنانچه ۱۰۰ mL از ۰٫۱۲۵ M $Pb^{2+}$ با ۲۰۰ mL از ۰٫۱۷۵ M $Cl^-$ مخلوط شود، چه جرمی از $PbCl_2$ جامد (۲۷۸٫۱۱ g/mol) تشکیل می‌شود؟

***۲-۳۷.** دقیقاً ۰٫۱۱۲۰ g از $Na_2CO_3$ خالص در ۱۰۰٫۰ mL از ۰٫۰۴۹۷ M HCl حل شد.

(الف) چه جرمی از $CO_2$ متصاعد می‌شود؟

(ب) مولاریتهٔ واکنش‌دهندهٔ اضافی (HCl یا $Na_2CO_3$) چه بود؟

**۲-۳۸.** دقیقاً ۵۰٫۰۰ mL از محلول ۰٫۴۲۳۰ M $Na_3PO_4$ با ۱۰۰٫۰۰ mL از ۰٫۵۱۵۱ M $AgNO_3$ مخلوط شد.

(الف) چه جرمی از $Ag_3PO_4$ جامد تشکیل شد؟

(ب) مولاریتهٔ گونهٔ واکنش نکرده $Na_3PO_4$ یا $AgNO_3$ بعد از کامل‌شدن واکنش چه بود؟

*۲ـ۳۹. دقیقاً ۰۰ر۷۵ mL از محلول $Na_2SO_3$ M ۳۳۳۳ر۰ تحت تأثیر ۰ر۱۵۰ mL از $HClO_4$ M ۳۹۱۲ر۰ قرار گرفت و برای حذف $SO_2$ تشکیل‌شده جوشانده شد.

(الف) چند گرم $SO_2$ متصاعد شد؟

(ب) غلظت واکنشگر واکنش نکرده ($Na_2SO_3$ یا HCl) بعد از کامل‌شدن واکنش چه بود؟

۲ـ۴۰. چنانچه ۰ر۲۰۰ mL از محلول ٪۰۰۰ر۱ (w/v) $MgCl_2$ با ۰ر۴۰ mL از $Na_3PO_4$ M ۱۷۵۳ر۰ و اضافی $NH_4^+$ مورد عمل قرار بگیرد، چه جرمی از $MgNH_4PO_4$ رسوب می‌کند؟ مولاریتهٔ واکنشگر اضافی ($Na_3PO_4$ یا $MgCl_2$) بعد از کامل‌شدن رسوبگیری چیست؟

*۲ـ۴۱. چه حجمی از $AgNO_3$ M ۱۰۰۰ر۰ لازم است تا تمام $I^-$ موجود در ۰ر۲۰۰ mL از محلولی راکه حاوی ۶۴۳ر۲ ppt KI است، رسوب دهد؟

۲ـ۴۲. دقیقاً ۰ر۷۵۰ mL از یک محلول حاوی ۶۵۰ر۱ ppm از $Ba(NO_3)_2$ با ۰ر۲۰۰ mL از محلولی که نسبت به $Al_2(SO_4)_3$ M ۰۴۱۰۰ر۰ است، مخلوط می‌شود.

(الف) جرم $BaSO_4$ جامد تشکیل شده چیست؟

(ب) مولاریتهٔ واکنشگر واکنش نکرده [$Al_2(SO_4)_3$ یا $Ba(NO_3)_2$] چیست؟

# ۳

# شیمی محلول آبی

در این فصل شیمی محلول آبی شامل تعادل شیمیایی و محاسبات ثابت تعادل اساسی را بررسی می‌کنیم. این موضوع در اکثر درسهای شیمی عمومی بررسی می‌شود.

## ۳ الف. ترکیب شیمیایی محلولهای آبی

آب متداولترین حلال موجود روی زمین است که به‌سهولت خالص‌سازی می‌شود و سمّی نیست. بنابراین آب گسترده‌ترین کاربرد را به عنوان محیط برای انجام تجزیه‌های شیمیایی دارد.

### ۳ الف ـ ۱. محلولها و الکترولیتها

اکثر حل‌شده‌هایی را که بررسی می‌کنیم *الکترولیت‌اند*. این حل‌شده‌ها هنگام انحلال در آب یا برخی از حلالهای دیگر یون تشکیل می‌دهند و الکتریسیته را هدایت می‌کنند. *الکترولیتهای قوی* تقریباً به طور کامل در یک حلال یونیده می‌شوند، در حالی‌که *الکترولیتهای ضعیف* تنها به طور جزئی یونیده می‌گردند. بنابراین، الکترولیتهای ضعیف در مقایسه با الکترولیتهای قوی الکتریسیته را به میزان کمتری هدایت می‌کنند. مجموعه‌ای از حل‌شده‌ها که به عنوان الکترولیت قوی و ضعیف در آب عمل می‌کنند در جدول ۳ـ۱ آمده است. در بین الکترولیتهای قوی اسیدها، بازهاو نمکها قرار دارند.

---

**واکنش یک اسید با یک باز یک نمک تولید می‌کند. مثالها عبارت‌اند از $NaCl$، $Na_2SO_4$ و $NaOOCCH_3$ (سدیم استات).**

---

### ۳ الف ـ ۲. اسیدها و بازها

در سال ۱۹۲۳، دو شیمیدان، جی.ان. برونشتد در دانمارک و جی.ام. لوری در انگلستان به طور

جدول ۳ـ۱ دسته‌بندی الکترولیتها

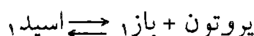
| قوی | ضعیف |
|---|---|
| ۱ـ اسیدهای معدنی $HNO_3$، $HClO_4$، $H_2SO_4$*، $HCl$، $HI$، $HBr$، $HClO_3$، $HBrO_3$ | ۱ـ بسیاری از اسیدهای معدنی از جمله $H_2CO_3$، $H_3BO_3$، $H_3PO_4$، $H_2S$، $H_2SO_3$ |
| ۲ـ هیدروکسیدهای فلزات قلیایی و قلیایی خاکی | ۲ـ اکثر اسیدهای آلی |
| ۳ـ اکثر نمکها | ۳ـ آمونیاک و اکثر بازهای آلی |
| | ۴ـ هالیدها، سیانیدها، و تیوسیاناتهای Hg، Zn، Cd |

*$H_2SO_4$ به‌طور کامل به یونهای $HSO_4^-$ و $H_3O^+$ تفکیک می‌شود و به این دلیل به عنوان یک الکترولیت قوی دسته‌بندی می‌شود. به هر حال، باید توجه کرد که $HSO_4^-$ یک الکترولیت ضعیف است و تنها به طور جزئی تفکیک می‌شود.

مستقل نظریه‌ای برای رفتار اسید و باز پیشنهاد کردند که به‌ویژه در شیمی تجزیه مفید است. برطبق نظریهٔ برونشتد ـ لوری، *اسید* یک *پروتون‌ده* و *باز* یک *پروتون‌پذیر* است. برای اینکه یک گونه به عنوان اسید عمل کند، یک پروتون‌پذیر (یا باز) باید موجود باشد. همچنین اگر گونه‌ای بخواهد به عنوان باز عمل کند، یک پروتون‌ده (یا اسید) باید موجود باشد.

## اسیدها و بازهای مزدوج

یک جنبهٔ مهم نظریهٔ برونشتد ـ لوری این تفکر است که چنانچه اسیدی پروتون از دست دهد، گونه‌ای تولید می‌کند که یک پروتون‌پذیر بالقوه است و *باز مزدوج* اسید مادر نامیده می‌شود. مثلاً، هنگامی که گونهٔ اسید، پروتون از دست دهد، گونهٔ باز برطبق واکنش زیر تشکیل می‌شود



---

**_اسید_ حجمی است که پروتون از دست می‌دهد؛ _باز_ حجمی است که پروتون می‌پذیرد.**

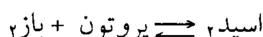
**اسید تنها در تماس با یک پروتون‌پذیر (یک باز) پروتون از دست می‌دهد. به همین نحو، یک باز تنها در تماس با یک پروتون‌ده (یک اسید) پروتون می‌پذیرد.**

**_باز مزدوج_ گونه‌ای است که در اثر از دست‌دادن پروتون توسط اسید تشکیل می‌شود. مثلاً، یون استات باز مزدوج استیک‌اسید است؛ به همین نحو، یون آمونیوم اسید مزدوج آمونیاک است.**

---

**اسید مزدوج گونه‌ای است که در اثر پذیرفتن یک پروتون توسط یک باز تشکیل می‌شود.**

در اینجا، اسید۱ و باز۱ را زوج اسید / باز مزدوج می‌نامند. به طور مشابه، هر باز در نتیجهٔ پذیرش یک پروتون، یک *اسید* مزدوج تولید می‌کند. یعنی



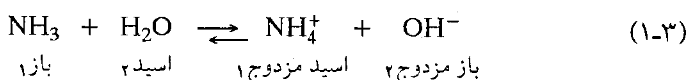

هنگامی که دو فرایند را ترکیب کنیم، نتیجه یک واکنش اسید / باز، یا خنثی‌سازی است




میزانی که این واکنش به طرف راست پیش می‌رود، به تمایل نسبی دو باز برای پذیرش پروتون (یا دو اسید برای دادن پروتون) بستگی دارد. مثالهایی از روابط اسید / باز مزدوج در معادلات ۳ـ۱ تا ۳ـ۴ نشان داده شده است.

**یک جسم تنها در تماس با یک باز به عنوان یک اسید عمل می‌کند و یک جسم تنها در تماس با یک اسید به عنوان باز رفتار می‌نماید.**

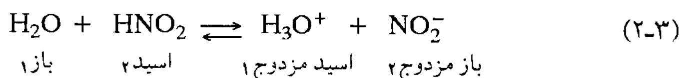
بسیاری از حلالها پروتون‌ده یا پروتون‌پذیرند و لذا می‌توانند رفتار بازی یا اسیدی در اجسام حل‌شده در خود القا کنند. مثلاً، در محلول آبی آمونیاک، آب می‌تواند پروتون از دست بدهد و لذا نسبت به حل‌شده به عنوان یک اسید عمل کند:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \quad (۳\text{ـ}۱)$$



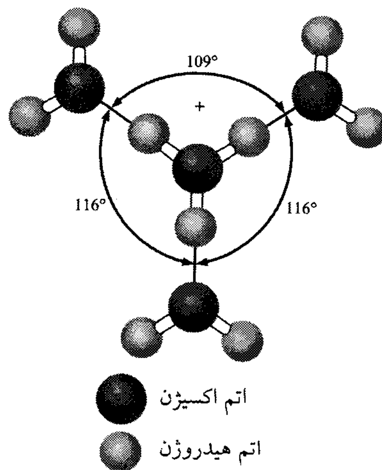
در این واکنش، آمونیاک (باز۱) با آب که اسید۲ است واکنش می‌دهد تا یون آمونیوم اسید مزدوج (اسید۱) یون هیدروکسید را که باز مزدوج (باز۲) آب اسید است، تولید کند. در مقابل، آب در محلول آبی نیترواسید به‌عنوان یک پروتون‌پذیر عمل می‌کند:



$$H_2O + HNO_2 \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^- \quad (۳\text{ـ}۲)$$



**به نظر می‌رسد که گونهٔ $H_9O_4^+$ شکل غالب پروتون آبپوشیده باشد. ساختار آن به صورت زیر است: به منظور راحتی، در این کتاب نماد ساده‌تر $H_3O^+$ را برای نشان‌دادن پروتون آبپوشیده در فصلهایی که با تعادلهای اسید/باز و با محاسبات تعادلی اسید/باز سروکار دارند به‌کار می‌بریم. در سایر**




**فصلها به‌سادگی از $H^+$ استفاده می‌کنیم. توجه کنید که $H^+$، $H_3O^+$، $H_9O_4^+$ همگی نشانگر پروتون حلالپوشیده‌اند.**




**سوانت آرینوس (۱۸۵۹ تا ۱۹۲۷)، شیمیدان سوئدی، بسیاری از تفکرات اولیه دربارهٔ تفکیک یونی در محلول را فرمولبندی کرد. ابتدا تفکرات وی مورد قبول واقع نشد؛ درواقع پایینترین نمرهٔ قبولی را برای گذراندن امتحان Ph.D دریافت کرد. آرینوس در سال ۱۹۰۳ جایزهٔ نوبل در شیمی را برای این تفکرات انقلابی خود دریافت کرد. وی یکی از اولین دانشمندانی بود که رابطهٔ بین مقدار کربن دیوکسید در جوّ و دمای محیط را پیشنهاد کرد؛ پدیده‌ای که امروزه به نام اثر گلخانه‌ای معروف است.**

---

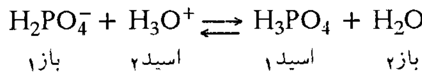
یون نیتریت باز مزدوج اسید $HNO_2$ است. اسید مزدوج در این مورد پروتون آبپوشیدهٔ نوشته‌شده به صورت $H_3O^+$ است. این‌گونه را یون هیدرونیوم می‌نامند و متشکل از یک

پروتون پیوندشدهٔ کووالانسی به یک مولکول آب است. آبپوشیده‌های بالاتر مانند $H_5O_2^+$ و $H_9O_4^+$ نیز در محلولهای آبی پروتونها وجود دارند. به هر حال، برای راحتی، شیمیدانان اغلب نماد $H_3O^+$ یا ساده‌تر، $H^+$ را در نوشتن معادلات شیمیایی که در آنها پروتون درگیر است، به‌کار می‌برند.

**نکتهٔ ۳ـ۱**

**گونه‌های آمفوتر**

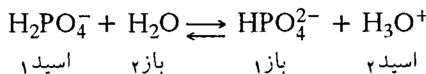
برخی از ترکیبات هم به‌صورت اسید و هم به‌صورت باز رفتار می‌کنند. مثالی دراین مورد یون دی‌هیدروژن فسفات، $H_2PO_4^-$، است که در تماس با یک پروتون‌ده مانند $H_3O^+$ به عنوان یک باز رفتار می‌کند:



$$H_2PO_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_3PO_4 + H_2O$$

باز۱ اسید۲ اسید۱ باز۲

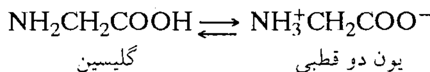
در اینجا، $H_3PO_4$ اسید مزدوج باز اولیه است. در تماس با یک پروتون‌پذیر مانند آب، $H_2PO_4^-$ به عنوان یک اسید رفتار می‌کند و باز مزدوج $HPO_4^{2-}$ را تشکیل می‌دهد:



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$$

اسید۱ باز۲ باز۱ اسید۲

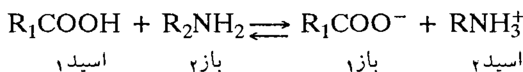
آمینواسیدهای ساده دستهٔ مهمی از ترکیبات آمفوترند که حاوی یک گروه عاملی هم اسید و هم بازند. هنگامی که یک آمینواسید مانند گلیسین در آب حل شود، متحمل نوعی واکنش درونی اسید / باز می‌شود و یک یون دوقطبی تولید می‌کند، گونه‌ای که هم یک بار مثبت و هم یک بار منفی حمل می‌کند. لذا



$$NH_2CH_2COOH \rightleftharpoons NH_3^+CH_2COO^-$$

گلیسین یون دو قطبی

این واکنش مشابهٔ واکنش اسید / بازی است که بین یک کربوکسیلیک‌اسید و یک آمین مشاهده کردیم:



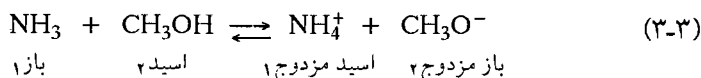
$$R_1COOH + R_2NH_2 \rightleftharpoons R_1COO^- + RNH_3^+$$

اسید۱ باز۲ باز۱ اسید۲

## حلالهای آمفوتر

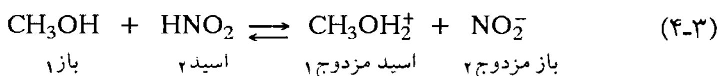
آب یک مثال کلاسیک از حلالهای *آمفوتری* است؛ یعنی آب حلالی است که بسته به جسم حل‌شده، می‌تواند هم به صورت یک اسید (معادلهٔ ۳ـ۱) و هم به صورت یک باز (معادلهٔ ۳ـ۲)

عمل کند. سایر حلالهای آمفوتری متداول عبارت‌اند از متانول، اتانول و استیک‌اسید بی‌آب. مثلاً در متانول، تعادلهای مشابه تعادلهای نشان داده‌شده در معادلات ۳ـ۱ و ۳ـ۲ عبارت‌اند از:



$$NH_3 + CH_3OH \rightleftharpoons NH_4^+ + CH_3O^- \quad (۳ـ۳)$$

باز۱ اسید۲ اسید مزدوج۱ باز مزدوج۲



$$CH_3OH + HNO_2 \rightleftharpoons CH_3OH_2^+ + NO_2^- \quad (۳ـ۴)$$

باز۱ اسید۲ اسید مزدوج۱ باز مزدوج۲

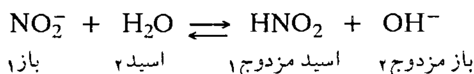
---

**آب می‌تواند هم به‌صورت یک اسید و هم به‌صورت یک باز عمل کند.**

**حلالهای آمفوتر در تماس با یک حل‌شدهٔ بازی به‌صورت یک اسید و در تماس با یک حل‌شدهٔ اسیدی به‌صورت یک باز عمل می‌کنند.**

---

باید تأکید کرد اسیدی که پروتون از دست می‌دهد، یک باز مزدوج می‌شود که قادر است یک پروتون بپذیرد تا اسید اولیه را تشکیل دهد؛ عکس این عمل نیز صادق است. لذا، یون نیتریت، گونه‌ای که با حذف یک پروتون از نیترواسید تولید می‌شود، یک پذیرندهٔ بالقوهٔ پروتون از یک پروتون‌دهٔ مناسب است. همین واکنش است که باعث می‌شود تا محلول آبی سدیم‌نیتریت کمی بازی شود:

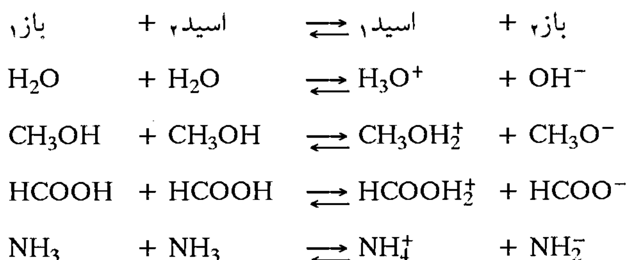


$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons HNO_2 + OH^-$$

باز۱ اسید۲ اسید مزدوج۱ باز مزدوج۲

## ۳الف ـ ۳. خود پروتونکافتی

حلالهای آمفوتر متحمل خود یونشی، یا خود پروتون*کافتی* می‌شوند تا یک زوج گونهٔ یونی تشکیل دهند. خود پروتونکافتی باز هم مثال دیگری از رفتار اسید / باز است که با معادلات زیر نشان داده می‌شوند:



| | | | |
|---|---|---|---|
| باز۱ | + اسید۲ | $\rightleftharpoons$ اسید۱ | + باز۲ |
| $H_2O$ | $+ H_2O$ | $\rightleftharpoons H_3O^+$ | $+ OH^-$ |
| $CH_3OH$ | $+ CH_3OH$ | $\rightleftharpoons CH_3OH_2^+$ | $+ CH_3O^-$ |
| $HCOOH$ | $+ HCOOH$ | $\rightleftharpoons HCOOH_2^+$ | $+ HCOO^-$ |
| $NH_3$ | $+ NH_3$ | $\rightleftharpoons NH_4^+$ | $+ NH_2^-$ |

میزان خود پروتونکافتی که آب در دمای اتاق متحمل می‌شود ناچیز است. لذا، غلظت یون هیدرونیوم و هیدروکسید در آب خالص تنها در حدود $10^{-7}M$ است. علی‌رغم مقادیر کم این غلظتها، این واکنش تفکیک در درک رفتار محلولهای آبی از اهمیت زیادی برخوردار است.

### ۳ الف ـ ۴. قدرت اسیدها و بازها

واکنش تفکیک چند اسید متداول در آب در شکل ۳ـ۱ نشان داده شده است. دو *اسید* اول *قوی‌اند*، زیرا واکنش با حلال به حدی کامل است که هیچ مولکول حل‌شدهٔ تفکیک‌نشده‌ای در محلول آبی باقی نمی‌ماند. بقیه *اسید ضعیف‌اند* که با آب به طور ناکامل واکنش می‌دهند و محلولهایی تولید می‌کنند که حاوی مقادیر قابل توجهی هم از اسید مادر و هم باز مزدوج آن هستند. توجه کنید که اسیدها می‌توانند کاتیونی، آنیونی یا از نظر الکتریکی خنثی باشند.

---

**اسیدهای قوی متداول عبارت‌اند از $HCl$، $HClO_4$، $HNO_3$، اولین پروتون در $H_2SO_4$، $HBr$، $HI$ و اسیدهای سولفونیک آلی، $RSO_3H$.**

---

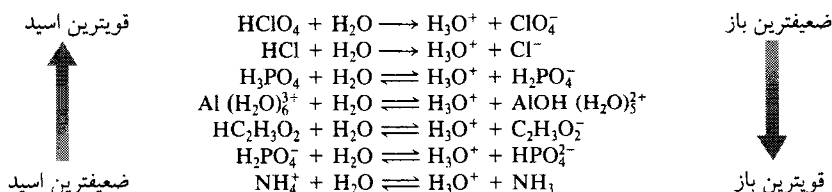
در شکل ۳ـ۱ اسیدها، از بالا به پایین به ترتیب ضعیفتر می‌شوند. پرکلریک‌اسید و هیدروکلریک‌اسید کاملاً تفکیک می‌شوند. در مقابل، تنها حدود ٪۱ استیک‌اسید ($HC_2H_3O_2$) تفکیک می‌شود. یون آمونیوم حتی یک اسید ضعیفتر است؛ تنها حدد ٪۰٫۰۱ این یون به یونهای هیدرونیوم و مولکولهای آمونیاک تفکیک می‌شود.

عمومیت دیگر نشان داده‌شده در شکل ۳ـ۱ این است که ضعیفترین اسیدها قویترین بازهای مزدوج را تشکیل می‌دهند؛ یعنی، آمونیاک در مقایسه با هر بازی در بالای خود، تمایل بیشتری برای پروتون دارد. یونهای پرکلرات و کلرید هیچ تمایلی برای پروتون ندارند.

---

**بازهای قوی متداول عبارت‌اند از $NAOH$، $KOH$، $Ba(OH)_2$ و هیدروکسیدهای آمونیوم نوع چهارم، $R_4NOH$، که در آن R یک گروه آلکیل مانند $CH_3$ یا $C_2H_5$ است.**

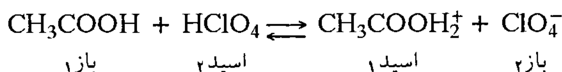
---




$$HClO_4 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + ClO_4^-$$
$$HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$$
$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^-$$
$$Al(H_2O)_6^{3+} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + AlOH(H_2O)_5^{2+}$$
$$HC_2H_3O_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2H_3O_2^-$$
$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-}$$
$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3$$

**شکل ۳ـ۱.** واکنشهای تفکیک و قدرت نسبی برخی از اسیدهای متداول و بازهای مزدوج آنها

تمایل یک حلال برای پذیرفتن یا دادن پروتونها، قدرت یک اسید یا باز حل‌شده در آن را تعیین می‌کند. مثلاً، پرکلریک‌اسید و هیدروکلریک‌اسید در آب، اسید قوی‌اند. در صورتی که استیک‌اسید بی‌آب که در مقایسه با آب یک پروتون‌پذیر ضعیفتر است، به *عنوان یک حلال* جایگزین شود، هیچ کدام از این دو اسید به طور کامل تفکیک نمی‌شود؛ در عوض، تعادلهای زیر برقرار می‌شوند:



$$CH_3COOH + HClO_4 \rightleftharpoons CH_3COOH_2^+ + ClO_4^-$$

باز۱    اسید۲    اسید۱    باز۲

---

**در بین تمام اسیدهای قوی فهرست‌شده در یادداشت حاشیه‌ای بالا، تنها هیدروکلریک‌اسید در متانول و اتانول یک اسید قوی است. لذا، این دو الکل نیز حلالهای تمایز گذارند.**

---

به هر حال، پرکلریک‌اسید در این حلال، در مقایسه با هیدروکلریک اسید، به طور قابل توجهی قویتر است؛ تفکیک آن حدود ۵۰۰۰ مرتبه بیشتر است. لذا استیک‌اسید به عنوان یک حلال *تمایزگذار* نسبت به این دو اسید عمل می‌کند و تفاوتهای ذاتی در قدرت اسیدی آنها را آشکار می‌سازد. از طرف دیگر، آب یک حلال هم*ترازکننده* برای اسیدهای پرکلریک، هیدروکلریک، نیتریک و سولفوریک است، زیرا تمام چهار اسید به طور کامل در این حلال یونیده می‌شوند و لذا هیچ تفاوتی در قدرت آنها مشاهده نمی‌شود. حلالهای تمایزگذار و هم‌ترازکننده برای بازها نیز وجود دارد.

---

**در یک حلال تمایزگذار، اسیدهای مختلف با درجات متفاوتی تفکیک می‌شوند و لذا قدرتهای متفاوتی دارند. در یک حلال هم‌ترازکننده، چند اسید به‌طور کامل تفکیک می‌شوند و لذا قدرت یکسانی دارند.**

---

## ۳ ب . تعادلهای شیمیایی

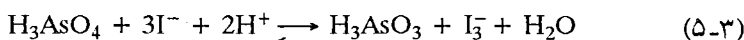
واکنشهای شیمیایی به‌کار رفته در شیمی تجزیه هیچگاه به تبدیل کامل واکنش‌دهنده‌ها به محصولات منجر نمی‌شوند. در عوض، به یک حالت تعادل شیمیایی می‌رسند که در آن نسبت غلظت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات ثابت است. *رابطهٔ ثابت تعادل* یک *معادلهٔ جبری است* که رابطهٔ بین واکنش‌دهنده‌ها و محصولات را در تعادل توصیف می‌کنند. علاوه بر موارد دیگر، رابطهٔ ثابت تعادل امکان محاسبهٔ خطای حاصل از مقدار آنالیت واکنش نکرده را هنگامی که حالت پایا فرا می‌رسد، میسر می‌سازد.

بحثی که در زیر می‌آید، با استفاده از رابطهٔ ثابتهای تعادل جهت کسب اطلاعات دربارهٔ

سیستمهای تجزیه‌ای که در آنها بیش از یک یا دو تعادل درگیر نیست سر و کار دارد. در فصل ۷ این روشها در مورد سیستمهای حاوی چند تعادل همزمان به‌کار گرفته می‌شود. با چنین سیستمهای پیچیده‌ای اغلب در شیمی تجزیه سر و کار خواهیم داشت.

## ۳ ب ـ ۱. در حالت تعادل

تعادل زیر را درنظر بگیرید



$$H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+ \rightleftharpoons H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \qquad (۳-۵)$$

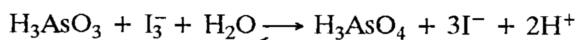
سرعت این واکنش و میزان پیشرفت آن به طرف راست را می‌توان به‌سادگی با مشاهدهٔ رنگ نارنجی ـ قرمز یون تری‌یدید $I_3^-$ (سایر شرکت‌کنندگان در واکنش بی‌رنگ‌اند) مورد قضاوت قرار داد. مثلاً اگر ۱ میلی‌مول از آرسنیک اسید $H_3AsO_4$ به ۱۰۰ mL از محلول حاوی ۳ میلی‌مول پتاسیم یدید اضافه شود، رنگ قرمز یون تری‌یدید بلافاصله ظاهر می‌شود و طی چند ثانیه، شدت رنگ ثابت باقی می‌ماند که نشان می‌دهد غلظت تری‌یدید ثابت شده است (تصویر رنگی شمارهٔ ۶ الف را ببینید).

---

**هنگامی تعادل فرا می‌رسد، خواص یک سیستم مانند رنگ بدون تغییر باقی می‌ماند.**

---

یک محلول با شدت رنگ یکسان (و بنابراین غلظت تری‌یدید یکسان) را نیز می‌توان با افزایش ۱ میلی‌مول از آرسنیواسید $H_3AsO_3$ به ۱۰۰ mL از محلول حاوی ۱ میلی‌مول یون تری‌یدید تولید کرد (تصویر رنگی شمارهٔ ۶ ب را ببینید). در اینجا، شدت رنگ در آغاز بیشتر از محلول اول است، ولی در نتیجهٔ واکنش زیر به‌سرعت کاهش می‌یابد:



$$H_3AsO_3 + I_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 3I^- + 2H^+$$

در نهایت، رنگ دو محلول یکسان می‌شود. بسیاری از ترکیبهای دیگر شامل چهار واکنش‌دهنده محلولهایی به دست می‌دهند که از دو ترکیب تشریح‌شده در بالا متمایز ناپذیرند.

بحث بالا نشان می‌دهد که رابطهٔ غلظت در تعادل شیمیایی (یعنی، *وضعیت تعادل*) مستقل از راهی است که توسط آن حالت تعادل فرا می‌رسد. با این حال، این رابطه با اعمال تنشی به سیستم تغییر می‌کند. چنین تنشهایی عبارت‌اند از تغییرات در دما، در فشار (اگر یکی از واکنش‌دهنده‌ها یا محصولات گاز باشد)، یا در کل غلظت یک واکنش‌دهنده یا یک محصول. این اثرها را می‌توان از *اصل لوشاتلیه* پیش‌بینی کرد که می‌گوید موقعیت تعادل شیمیایی همیشه در جهتی جابه‌جا می‌شود که تمایل دارد اثر تنش اعمال‌شده را خنثی کند. لذا یک افزایش در دما،

رابطهٔ غلظت را در جهتی تغییر می‌دهد که تمایل دارد گرما جذب کند، یا یک افزایش در فشار شرکت‌کنندگانی را ترجیح می‌دهد که حجم کل کوچکتری را اشغال کنند.

---

**موقعیت یک تعادل شیمیایی مستقل از راهی است که توسط آن تعادل برقرار می‌شود.**

***اصل لوشاتلیه*** **می‌گوید که موقعیت یک تعادل همیشه در جهتی جابه‌جا می‌شود که تنش اعمال‌شده به سیستم را خنثی کند.**

---

در یک تجزیه، اثر واردکردن مقداری اضافی از یک گونهٔ شرکت‌کننده در یک مخلوط واکنش به‌ویژه مهم است. در اینجا، تنش حاصل با جابه‌جایی تعادل در جهتی خنثی می‌شود که به طور جزئی جسم اضافه‌شده را مصرف کند. لذا، برای تعادلی که بررسی کردیم (معادلهٔ ۳ـ۵)، افزایش آرسنیک‌اسید ($H_3AsO_4$) یا یون هیدروژن باعث افزایش در رنگ در اثر تشکیل بیشتر یون تری‌یدید و آرسنیو اسید می‌شود؛ افزایش آرسنیواسید اثر معکوس دارد. جابه‌جایی تعادل انجام‌شده توسط تغییر مقدار یکی از گونه‌های شرکت‌کننده را *قانون اثر جرم* می‌نامند.

در صورتی که بتوانیم سیستم مورد بحث را در سطح مولکولی بررسی کنیم، مشاهده خواهیم کرد که واکنش بین گونه‌های شرکت‌کننده حتی بعد از برقراری تعادل ادامه دارد. نسبت ثابت غلظت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات از برابری سرعت واکنش رفت و برگشت حاصل می‌شود. به عبارت دیگر، تعادل شیمیایی یک حالت دینامیکی است که در آن سرعت واکنشهای رفت و برگشت یکسان است.

---

**واکنشهای شیمیایی در حالت تعادل متوقف نمی‌شوند. در عوض، مقدار واکنش‌دهنده‌ها و محصولات ثابت است، زیرا سرعت واکنشهای رفت و برگشت برابر است.**

---

## ۳ب ـ ۲. رابطهٔ ثابت تعادل

اثر غلظت (یا فشار در صورتی که گونه‌ها گاز باشند) بر موقعیت تعادل شیمیایی به‌راحتی به طور کمّی با رابطهٔ ثابت تعادل تشریح می‌شود. چنین رابطه‌هایی قبلاً از نظریهٔ ترمودینامیکی به دست آمدند.

---

***ترمودینامیک*** **شاخه‌ای از علم شیمی است که با تغییرات انرژی در واکنشهای شیمیایی سر و کار دارد. موقعیت یک تعادل شیمیایی را می‌توان به این تغییرات انرژی ربط داد.**

---

این رابطه‌ها اهمیت عملی زیادی دارند، زیرا امکان پیش‌بینی جهت و کامل‌شدن یک واکنش

شیمیایی را میسر می‌سازند. با این حال باید تأکید کنیم که رابطهٔ ثابت تعادل هیچ اطلاعاتی دربارهٔ سرعتی که در آن تعادل برقرار می‌شود در اختیار نمی‌گذارد. در واقع، گاهی با واکنشهایی سر و کار داریم که ثابتهای تعادل بسیار مناسبی دارند، ولی به علت سرعت کُند خود، کاربرد تجزیه‌ای زیادی ندارند. با استفاده از یک کاتالیزگر که رسیدن به حالت تعادل را بدون تغییر در موقعیت آن سرعت می‌بخشد، اغلب می‌توان بر این محدودیت غلبه کرد.

حال یک معادلهٔ کلی برای تعادل شیمیایی را در نظر می‌گیریم



$$wW + xX \rightleftharpoons yY + zZ \qquad (۶\text{-}۳)$$

که در آن حروف بزرگ نمایندهٔ فرمول گونه‌های شیمیایی شرکت‌کننده و حروف کوچک ایرانیک اعداد صحیح کوچک لازم برای موازنه کردن معادله‌اند. لذا، بر طبق معادله، $w$ مول از W با $x$ مول از X واکنش می‌دهد تا $y$ مول از Y و $z$ مول از Z به دست دهد. رابطهٔ ثابت تعادل این واکنش به صورت زیر است

$$\boxed{K = \frac{[Y]^y [Z]^z}{[W]^w [X]^x}} \qquad (۷\text{-}۳)$$

که در آن عبارتهای داخل کروشه معانی زیر را دارند:

(۱) غلظت مولار در صورتی که گونهٔ یک جسم حل‌شده باشد،

(۲) فشار جزئی برحسب اتمسفر در صورتی که گونه یک گاز باشد؛ در واقع، اغلب عبارت داخل کروشه (مثلاً [Z] در معادلهٔ ۳-۷) را با نماد $P_z$ جایگزین می‌کنیم که نمایندهٔ فشار جزئی گاز Z برحسب اتمسفر است.

---

**رابطهٔ ثابت تعادل هیچ اطلاعاتی دربارهٔ اینکه یک واکنش شیمیایی به‌حدی سریع است که می‌تواند در یک تجزیه به‌کار گرفته شود در اختیار نمی‌گذارد.**




**کاتوگولدبرگ (۱۸۳۶ تا ۱۹۰۲) و پیتر واگ (۱۸۳۳ تا ۱۹۰۰) شیمیدانان نروژی بودند که علاقهٔ**

**اولیهٔ آنها در رشتهٔ ترمودینامیک بود. در سال ۱۸۶۴ این دو دانشمند برای اولین بار قانون اثر جرم را پیشنهاد کردند که در معادلهٔ ۳ـ۷ بیان شده است.**

---

در صورتی که یک (یا چند) گونه در معادلهٔ ۳ـ۷، مایع خالص، جامد خالص، یا حلال به مقدار اضافی باشد، هیچ عبارتی برای این گونه در رابطهٔ ثابت تعادل ظاهر نمی‌شود. مثلاً، اگر Z در معادلهٔ ۳ـ۶ حلال $H_2O$ باشد، رابطهٔ ثابت تعادل به صورت زیر ساده می‌شود

$$K = \frac{[Y]^y}{[W]^w[X]^x}$$

دلیل این ساده‌سازی در بخش زیر مشخص می‌شود.

---

**در صورتی که Z یک گاز باشد، [Z] در معادلهٔ ۳ـ۷ با $p_Z$ جایگزین می‌شود. در صورتی که Z یک مایع خالص، یک جامد خالص و یا یک حلال به مقدار اضافی باشد، هیچ عبارتی برای این گونه در معادله منظور نمی‌شود.**

---

ثابت $K$ در معادلهٔ ۳ـ۷ یک کمّیت عددی وابسته به دماست که *ثابت تعادل* نامیده می‌شود. توجه کنید که طبق قرارداد، غلظت محصولات تعادل همیشه در صورت رابطهٔ ثابت تعادل و غلظت واکنش‌دهنده‌ها در مخرج آن ظاهر می‌شود.

---

**به خاطر داشته باشید: معادلهٔ ۳ـ۷ تنها تقریبی از رابطهٔ ثابت تعادل است. رابطهٔ دقیق شکل زیر را دارد:**

$$K = \frac{a_Y^y a_Z^z}{a_W^w a_X^x} \qquad (۳\text{-}۸)$$

**که در آن $a_Y$، $a_Z$، $a_W$، $a_X$ *فعالیت گونه‌های* Y، Z، W و X است (بخش ۸ ب را ببینید).**

---

معادلهٔ ۳ـ۷ تنها یک شکل تقریبی از رابطهٔ ثابت تعادل ترمودینامیکی است. شکل واقعی با معادلهٔ ۳ـ۸ نشان داده شده است. به طور کلی از شکل تقریبی استفاده خواهیم کرد، زیرا کاربرد این شکل ساده‌تر است و به وقت کمتری نیاز دارد. در بخش ۸ ب نشان خواهیم داد که چه موقع کاربرد معادلهٔ ۳ـ۷ ممکن است به خطاهای جدی در محاسبات تعادلی منجر شود و چگونه معادلهٔ ۳ـ۸ در چنین مواردی به‌کار برده می‌شود.

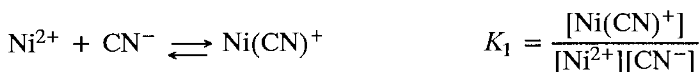
## ۳ب ـ ۳. انواع ثابتهای تعادل که در شیمی تجزیه با آنها سر و کار داریم

انواع تعادلهای شیمیایی و ثابتهای تعادل که در شیمی تجزیه مهم‌اند در جدول ۳ـ۲ خلاصه شده‌اند. کاربردهای اصلی برخی از این ثابتها در بندهای زیر نشان داده می‌شود.

**نکتهٔ ۳ـ۲**

**ثابتهای تشکیل مرحله‌ای و کلی برای یونهای کمپلکس**

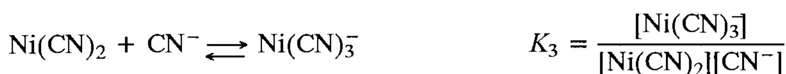
ثابتهای تشکیل مرحله‌ای با $K_i$ نشان داده شده است. مثلاً



$$Ni^{2+} + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)^+ \qquad K_1 = \frac{[Ni(CN)^+]}{[Ni^{2+}][CN^-]}$$



$$Ni(CN)^+ + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni(CN)^+][CN^-]}$$

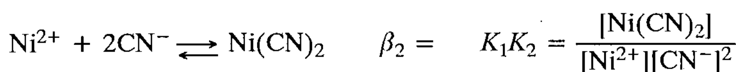


$$Ni(CN)_2 + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni(CN)_2][CN^-]}$$

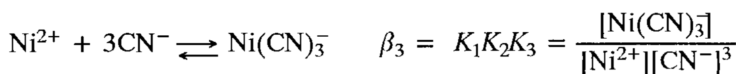


$$Ni(CN)_3^- + CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni(CN)_3^-][CN^-]}$$

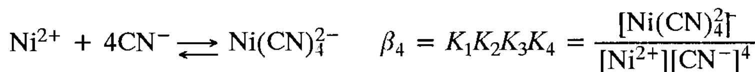
ثابتهای کلی با نماد $\beta_n$ نشان داده شده است. لذا



$$Ni^{2+} + 2CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_2 \qquad \beta_2 = K_1K_2 = \frac{[Ni(CN)_2]}{[Ni^{2+}][CN^-]^2}$$



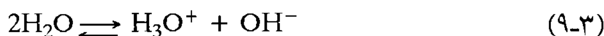
$$Ni^{2+} + 3CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_3^- \qquad \beta_3 = K_1K_2K_3 = \frac{[Ni(CN)_3^-]}{[Ni^{2+}][CN^-]^3}$$



$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-} \qquad \beta_4 = K_1K_2K_3K_4 = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$$

### ثابت حاصلضرب یونی آب

محلولهای آبی حاوی مقادیر کوچکی از یونهای هیدرونیوم و هیدروکسید هستند و در نتیجه واکنش تفکیک به صورت زیر است



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad (۳ـ۹)$$

جدول ۳ـ۲ تعادلها و ثابتهای تعادل مهم در شیمی تجزیه

| نوع تعادل | نام و نماد ثابت تعادل | مثال نوعی | رابطهٔ ثابت تعادل |
|---|---|---|---|
| تفکیک آب | ثابت حاصلضرب یونی، $K_w$ | $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ | $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ |
| تعادل ناهمگن بین جسم کم انحلالپذیر و یونهای آن در محلول سیرشده | حاصلضرب‌انحلالپذیری، $K_{sp}$ | $BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-}$ | $K_{sp} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ |
| تفکیک اسید یا باز ضعیف | ثابت تفکیک، $K_a$ یا $K_b$ | $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$ | $K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$ |
| | | $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + CH_3COOH$ | $K_b = \frac{[OH^-][CH_3COOH]}{[CH_3COO^-]}$ |
| تشکیل یون کمپلکس | ثابت تشکیل، $\beta_n$ | $Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$ | $\beta_۴ = \frac{[Ni(CN)_4^{2-}]}{[Ni^{2+}][CN^-]^4}$ |
| تعادل اکسایش / کاهش | $K_{\text{اکسا‌کاهشی}}$ | $MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$ | $K_{\text{اکسا‌کاهشی}} = \frac{[Mn^{2+}][Fe^{3+}]^5}{[MnO_4^-][Fe^{2+}]^5[H^+]^8}$ |
| تعادل توزیع بین حلالهای امتزاج‌ناپذیر | $K_d$ | $I_2(aq) \rightleftharpoons I_2(org)$ | $K_d = \frac{[I_2]_{org}}{[I_2]_{aq}}$ |

ثابت تعادل برای این واکنش را می‌توان مانند معادلهٔ ۳ـ۷، فرمولبندی کرد:

$$K = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]^2} \qquad (۳\text{ـ}۱۰)$$

غلظت آب در محلولهای آبی رقیق در مقایسه با غلظت یونهای هیدروژن و هیدروکسید بسیار زیاد است. در نتیجه، $[H_2O]$ را می‌توان در معادلهٔ ۳ـ۱۰ ثابت درنظر گرفت و نوشت

$$\boxed{K[H_2O]^2 = K_w = [H_3O^+][OH^-]} \qquad (۳\text{ـ}۱۱)$$

که در آن ثابت جدید $K_w$ یک نام خاص دارد و *ثابت حاصلضرب یونی آب* نامیده می‌شود.

**نکتهٔ ۳ـ۳**

**چرا $[H_2O]$ در رابطهٔ ثابت تعادل برای محلولهای آبی ظاهر نمی‌شود**

در محلول آبی رقیق غلظت مولار آب به صورت زیر است

$$[H_2O] = \frac{۱۰۰۰\ \cancel{g\ H_2O}}{L\ H_2O} \times \frac{۱\ mol\ H_2O}{۱۸٫۰\ \cancel{g\ H_2O}} = ۵۵٫۶\ M$$

فرض کنیم‌که ۱٫۰ mol HCl در ۱ L آب داریم. وجود این اسید تعادل نشان داده شده در معادلهٔ ۳ـ۹ را به طرف چپ جابه‌جا می‌کند. با این حال، معمولاً تنها $۱۰^{-۷}$ mol/L از $OH^-$ در آب وجود دارد تا پروتونهای اضافه‌شده را مصرف کند. لذا، حتی اگر تمام یونهای $OH^-$ به $H_2O$ تبدیل شود، غلظت آب تنها به صورت زیر افزایش می‌یابد

$$[H_2O] = ۵۵٫۶\ \frac{mol\ H_2O}{L\ H_2O} + ۱\times۱۰^{-۷}\frac{\cancel{mol\ OH^-}}{L\ H_2O}\times\frac{۱\ mol\ H_2O}{\cancel{mol\ OH^-}} \cong ۵۵٫۶\ M$$

درصد تغییر در غلظت آب به صورت زیر است

$$\frac{۱۰^{-۷}M}{۵۵٫۶\ M} \times ۱۰۰\% = ۲\times۱۰^{-۷}\%$$

که در واقع بسیار کوچک است. لذا $K[H_2O]^2$ در معادلهٔ ۳ـ۱۰ برای تمام اهداف عملی ثابت است. یعنی

$$K(۵۵٫۶)^۲ = K_w = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}$$

در $25\,^\circ C$، ثابت حاصلضرب یونی برای آب $1/008 \times 10^{-14}$ است. به منظور سادگی، در دمای اتاق $K_w \cong 1/00 \times 10^{-14}$ را در نظر می‌گیریم. وابستگی این ثابت به دما در جدول ۳ـ۳ نشان داده شده است.

ثابت حاصلضرب یونی برای آب، محاسبهٔ آسان غلظت یون هیدرونیوم و هیدروکسید محلولهای آبی را ممکن می‌سازد.

### مثال ۳ـ۱

غلظت یون هیدرونیوم و هیدروکسید آب را در $25\,^\circ C$ و $100\,^\circ C$ محاسبه کنید.

از آنجا که $OH^-$ و $H_3O^+$ تنها از تفکیک آب حاصل می‌شوند، غلظت آنها باید یکسان باشد:

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

با جایگزینی در معادلهٔ ۳ـ۱۱ داریم

$$[H_3O^+]^2 = [OH^-]^2 = K_w$$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w}$$

در $25\,^\circ C$

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{1/00 \times 10^{-14}} = 1/00 \times 10^{-7}$$

در $100\,^\circ C$، با توجه به جدول ۳ـ۳ داریم

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{49 \times 10^{-14}} = 7/0 \times 10^{-7}$$

### مثال ۳ـ۲

غلظت یون هیدرونیوم و هیدروکسید را در محلول آبی $0/200\,M\ NaOH$ محاسبه کنید.

**جدول ۳ـ۳ تغییر $K_w$ با دما**

| دما، $^\circ C$ | $K_w$ |
|---|---|
| ۰ | $0/114 \times 10^{-14}$ |
| ۲۵ | $1/01 \times 10^{-14}$ |
| ۵۰ | $5/47 \times 10^{-14}$ |
| ۱۰۰ | $49 \times 10^{-14}$ |

سدیم هیدروکسید الکترولیتی قوی است و سهم آن در غلظت یون هیدروکسید این محلول ۲۰۰ر۰ mol/L است. مانند مثال ۳-۱، یونهای هیدروکسید و یونهای هیدرونیوم به *مقدار مساوی* از تفکیک آب به دست می‌آیند. بنابراین، می‌توان نوشت

$$[OH^-] = ۰٫۲۰۰ + [H_3O^+]$$

که در آن $[H_3O^+]$ یونهای هیدروکسید حاصل از حلال را به حساب می‌آورد. با این حال، غلظت $OH^-$ حاصل از آب، در مقایسه با ۲۰۰ر۰ ناچیز است، لذا می‌توان نوشت

$$[OH^-] \cong ۰٫۲۰۰$$

بنابراین معادلهٔ ۳-۱۱ برای محاسبهٔ غلظت یون هیدرونیوم به‌کار برده می‌شود:

$$[H_3O^+] = \frac{K_w}{[OH^-]} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۰٫۲۰۰} = ۵٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}$$

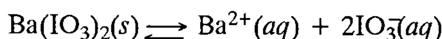
توجه کنید که تقریب

$$[OH^-] = ۰٫۲۰۰ + ۵٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴} \cong ۰٫۲۰۰$$

خطای قابل توجهی به وجود نمی‌آورد.

## ثابت حاصلضرب انحلالپذیری

اکثر نمکهای کم محلول در محلولهای آبی سیرشده اساساً به طور کامل تفکیک می‌شوند. مثلاً، هنگامی که مقداری اضافی از باریم یدات با آب به حالت تعادل برسد، فرایند تفکیک با معادلهٔ زیر توصیف می‌شود



$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(aq) + 2IO_3^-(aq)$$

کاربرد معادلهٔ ۳-۷ می‌دهد

$$K = \frac{[Ba^{2+}][IO_3^-]^2}{[Ba(IO_3)_2(s)]}$$

---

**هنگامی که می‌گوییم نمک کم محلول به طور کامل تفکیک می‌شود، منظور، *این* نیست که *تمام* نمک *حل* می‌شود. در عوض، مقدار کمی که *حل* می‌شود، به طور کامل در محلول تفکیک می‌گردد.**

---

مخرج کسر نمایندهٔ غلظت $Ba(IO_3)_2$ در *جامد است* که فازی است جدا از محلول ولی در تماس با محلول سیرشده. با این حال، غلظت یک جسم در حالت جامد آن ثابت است. به عبارت

دیگر، تعداد مولهای $Ba(IO_3)_2$ تقسیم بر حجم $Ba(IO_3)_2$ جامد، بدون توجه به مقدار اضافی جامد موجود، ثابت است، بنابراین معادلهٔ بالا را می‌توان به شکل زیر نوشت

$$K[Ba(IO_3)_2(s)] = K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 \qquad (۱۲\text{-}۳)$$

که در آن ثابت جدید را ثابت *حاصلضرب انحلالپذیری* یا *حاصلضرب انحلالپذیری* می‌نامند. شایان توجه است که معادلهٔ ۳-۱۲ نشان می‌دهد، مادام که مقداری جامد وجود دارد، وضعیت این تعادل مستقل از مقدار $Ba(IO_3)_2$ است. یعنی، مهم نیست که مقدار چند میلی‌گرم یا چند گرم باشد.

---

**برای اینکه بتوان معادلهٔ ۳-۱۲ را به‌کار برد، لازم است *تنها مقداری جامد وجود داشته باشد*. همیشه *به خاطر داشته باشید که در غیاب* $Ba(IO_3)_2(s)$*، معادلهٔ* ۳-۱۲ *معتبر نیست*.**

---

جدولی از ثابت حاصلضرب انحلالپذیری تعداد زیادی از نمکهای معدنی در پیوست ۱ یافت می‌شود. مثالهایی که در زیر می‌آیند، برخی از کاربردهای نوعی رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری را به نمایش می‌گذارند. کاربردهای بیشتر در فصلهای ۷ و ۸ بررسی می‌شوند.

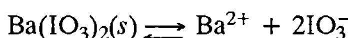
## انحلالپذیری یک رسوب در آب خالص

می‌توان رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری را برای محاسبهٔ انحلالپذیری یک جسم کم‌محلول که در آب یونیده می‌شود، به‌کار برد.

### مثال ۳-۳

چند گرم از $Ba(IO_3)_2$ (۴۸۷ g/mol) را می‌توان در ۵۰۰ mL آب در ۲۵ °C حل کرد؟

ثابت حاصلضرب انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ برابر $۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$ است (پیوست ۱). تعادل بین جامد و یونهای آن در محلول با معادلهٔ زیر توصیف می‌شود،



$$Ba(IO_3)_2(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2IO_3^-$$

و لذا

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = ۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$$

با توجه به معادلهٔ توصیف‌کنندهٔ تعادل، مشاهده می‌شود که به ازای هر مول از $Ba(IO_3)_2$ حل‌شده، ۱ مول $Ba^{2+}$ تشکیل می‌شود. بنابراین،

$$[Ba^{2+}] = \text{انحلالپذیری مولار } Ba(IO_3)_2$$

---

**توجه کنید که انحلالپذیری مولی برابر با $[Ba^{2+}]$ یا $[IO_3^-]$ ۱/۲ است.**

---

واضح است که غلظت یدات دو برابر غلظت یون باریم است:

$$[IO_3^-] = 2[Ba^{2+}]$$

با جایگزینی معادلهٔ اخیر در رابطهٔ ثابت تعادل داریم

$$[Ba^{2+}](2[Ba^{2+}])^2 = ۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$$

$$[Ba^{2+}] = \left(\frac{۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}}{۴}\right)^{۱/۳} = ۷٫۳۲ \times ۱۰^{-۴}\ M$$

از آنجا که ۱ مول $Ba^{2+}$ به ازای هر مول $Ba(IO_3)_2$ تولید می‌شود

$$\text{انحلالپذیری} = ۷٫۳۲ \times ۱۰^{-۴}\ M$$

برای محاسبهٔ تعداد میلی‌مولهای $Ba(IO_3)_2$ حل‌شده در ۵۰۰ mL محلول، می‌توان نوشت

$$Ba(IO_3)_2\ \text{تعداد میلی‌مول} = ۷٫۳۲ \times ۱۰^{-۴}\ \frac{mmol\ Ba(IO_3)_2}{mL} \times ۵۰۰\ mL$$

جرم $Ba(IO_3)_2$ در ۵۰۰ mL با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$Ba(IO_3)_2\ \text{جرم} = (۷٫۳۲ \times ۱۰^{-۴} \times ۵۰۰)\ \cancel{mmol\ Ba(IO_3)_2}$$

$$\times ۰٫۴۸۷\ \frac{g\ Ba(IO_3)_2}{\cancel{mmol\ Ba(IO_3)_2}} = ۰٫۱۷۸\ g$$

**اثر یون مشترک بر انحلالپذیری یک رسوب.** اثـر یـون مشـترک، یـعنی اثـر قـانون جـرم پیش‌بینی‌شده از اصل لوشاتلیه که با مثالهای زیر نشان داده می‌شود.

---

**مثال دیگری از اثر یون مشترک در تصویر رنگی شمارهٔ ۱ نشان داده شده است.**

---

**مثال ۳-۴**

انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ را در محلولی که ۰٫۰۲۰۰ M نسبت بـه $Ba(NO_3)_2$ است، مـحاسبه کنید.

انحلالپذیری دیگر برابر $[Ba^{2+}]$ نیست، زیرا $Ba(NO_3)_2$ نیز منبعی از یونهای باریم است. با این حال می‌دانیم که انحلالپذیری با $[IO_3^-]$ در ارتباط است:

$$\text{انحلالپذیری مولار } Ba(IO_3)_2 = \frac{1}{2}[IO_3^-]$$

دو منبع یون باریم وجود دارد: $Ba(NO_3)_2$ و $Ba(IO_3)_2$. شرکت اولی M ۰٫۰۲۰۰ و شرکت دومی برابر با انحلالپذیری مولار، $1/2[IO_3^-]$ است. لذا

$$[Ba^{2+}] = ۰٫۰۲۰۰ + \frac{1}{2}[IO_3^-]$$

جایگزینی این مقادیر در رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری می‌دهد.

$$(۰٫۰۲۰۰ + \frac{1}{2}[IO_3^-])\,[IO_3^-]^2 = ۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$$

از آنجا که حل دقیق برای $[IO_3^-]$ به حل معادلهٔ درجه سوم نیاز دارد، تقریبی به‌کار می‌بریم تا معادلهٔ جبری را ساده کند. با توجه به مقدار عددی کوچک $K_{sp}$، می‌دانیم که انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ بزرگ نیست، و نتایج به دست‌آمده در مثال ۳-۳ تأییدی بر این امر است. مضافاً، یون باریم حاصل از $Ba(NO_3)_2$ انحلالپذیری محدود $Ba(IO_3)_2$ بیشتر را پس می‌زند. لذا، منطقی است جواب مسئله را با این فرض به دست آوریم که ۰٫۰۲۰۰ در مقایسه با $1/2\,[IO_3^-]$ بزرگ است. یعنی، $۰٫۰۲۰۰ >> 1/2\,[IO_3^-]$ و

$$[Ba^{2+}] = ۰٫۰۲۰۰ + \frac{1}{2}[IO_3^-] \cong ۰٫۰۲۰۰$$

بنابراین، معادلهٔ اولیه به صورت زیر ساده می‌شود:

$$۰٫۰۲۰۰\,[IO_3^-]^2 = ۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$$

$$[IO_3^-] = \sqrt{۷٫۸۵ \times ۱۰^{-۸}} = ۲٫۸۰ \times ۱۰^{-۴}\,M$$

این فرض که $۰٫۰۲۰۰ \cong (۰٫۰۲۰۰ + ۱/۲ \times ۲٫۸۰ \times ۱۰^{-۴})$، به نظر نمی‌رسد که باعث خطای جدی شود، زیرا عبارت دوم که نمایندهٔ مقدار $Ba^{2+}$ حاصل از تفکیک $Ba(IO_3)_2$ است، تنها حدود ۰٫۷٪ مقدار ۰٫۰۲۰۰ است. در صورتی که تفاوت کمتر از ۱۰٪ باشد، معمولاً

فرضی از این نوع را رضایت‌بخش می‌دانیم.

$$\text{انحلالپذیری } Ba(IO_3)_2 = \frac{1}{2}[IO_3^-] = \frac{1}{2} \times ۲٫۸۰ \times ۱۰^{-۴} = ۱٫۴۰ \times ۱۰^{-۴} M$$

در صورتی‌که این نتیجه را با انحلالپذیری باریم یدات در آب خالص (مثال ۳ـ۳) مقایسه کنیم، مشاهده می‌کنیم که وجود غلظت کوچکی از یون مشترک، انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ را با ضریب حدود پنج کاهش می‌دهد.

**مثال ۳ـ۵**

انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ را در محلولی که از مخلوط کردن ۲۰۰ mL از $Ba(NO_3)_2$ M ۰٫۰۱۰۰ با ۱۰۰ mL از $NaIO_3$ M ۰٫۱۰۰ تهیه شده است، محاسبه کنید.

ابتدا باید مشخص کنیم که کدام یک از واکنش‌دهنده‌ها در حالت تعادل اضافی است. مقادیر برداشته عبارت‌اند از:

$$\text{تعداد میلی‌مول } Ba^{2+} = ۲۰۰ \cancel{mL} \times ۰٫۰۱۰۰ \text{ mmol}/\cancel{mL} = ۲٫۰۰$$

$$\text{تعداد میلی‌مول } IO_3^- = ۱۰۰ \cancel{mL} \times ۰٫۱۰۰ \text{ mmol}/\cancel{mL} = ۱۰٫۰$$

در صورتی که $Ba(IO_3)_2$ کامل باشد

$$\text{تعداد میلی‌مول } NaIO_3 \text{ اضافی} = ۱۰٫۰ - ۲(۲٫۰۰) = ۶٫۰$$

لذا،

$$[IO_3^-] = \frac{۶٫۰ \text{ mmol}}{۳۰۰ \text{ mL}} = ۰٫۰۲۰۰ M$$

مانند مثال ۳ـ۳

$$\text{انحلالپذیری مولار } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}]$$

مع‌ذالک، در اینجا

$$[IO_3^-] = ۰٫۰۲۰۰ + 2[Ba^{2+}]$$

که در آن $2[Ba^{2+}]$ نمایندهٔ یدات شرکت‌کننده به وسیلهٔ $Ba(IO_3)_2$ کم محلول است. با فرض اینکه $[IO_3^-] \cong ۰٫۰۲۰۰$ است، می‌توانیم یک جواب تقریبی به دست آوریم؛ لذا

$$\text{انحلالپذیری } Ba(IO_3)_2 = [Ba^{2+}] = \frac{K_{sp}}{[IO_3^-]^2} = \frac{۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}}{(۰٫۰۲۰۰)^۲}$$

$$= ۳٫۹۳ \times ۱۰^{-۶} \text{ mol/L}$$

از آنجا که $۳٫۹۳ \times ۱۰^{-۶} << ۰٫۰۲۰۰$، تقریب منطقی است.

---

**اضافی $۰٫۰۲M$ $Ba^{2+}$، انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ را با ضریب حدود ۵ کاهش می‌دهد؛ همین تعداد اضافی $IO_3^-$، انحلالپذیری را حدود ۲۰۰ برابر کاهش می‌دهد.**

---

توجه کنید که نتایج حاصل از دو مثال آخر نشان می‌دهند که اضافی یونهای یدات در کاهش انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$، در مقایسه با همان تعداد اضافی از یونهای باریم، به‌مراتب مؤثرتر است.

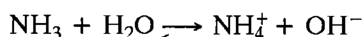
## ثابت تفکیک اسیدها و بازها

هنگامی که یک اسید ضعیف یا یک باز ضعیف در آب حل شود، تفکیک جزئی رخ می‌دهد. بنابراین، برای نیترو اسید می‌توان نوشت:



$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^- \qquad \boxed{K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]}}$$

که در آن $K_a$ *ثابت تفکیک اسید* برای نیترو اسید است. به طریق مشابه، *ثابت تفکیک باز* برای آمونیاک به صورت زیر است

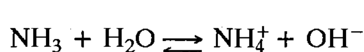


$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \boxed{K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}}$$

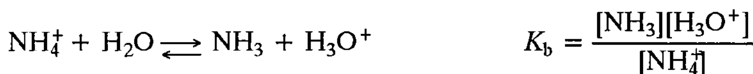
توجه کنید که $[H_2O]$ در مخرج هیچ کدام از معادلات ظاهر نمی‌شود، غلظت آب در مقایسه با غلظت اسید یا باز به‌حدی بزرگ است که تفکیک $[H_2O]$ را تقریباً تغییر نمی‌دهد، (نکتهٔ ۳-۳ را ببینید). درست مانند به دست‌آوردن ثابت حاصلضرب یونی آب، $[H_2O]$ در ثابت تعادل $K_a$ و $K_b$ وارد شده است. ثابت تفکیک اسیدها و بازها در پیوست ۲ آمده است.

## ثابت تفکیک زوجهای اسید / باز مزدوج

رابطه‌های ثابت تفکیک برای آمونیاک و اسید مزدوج آن، یون آمونیوم را در نظر بگیرید:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

با ضرب‌کردن یک رابطهٔ ثابت تعادل در دیگری خواهیم داشت

$$K_aK_b = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} \times \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = [H_3O^+][OH^-]$$

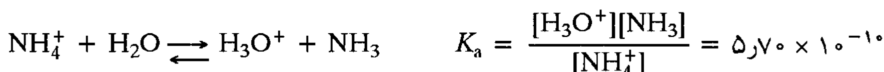
ولی

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

و بنابراین

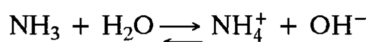
$$K_w = K_aK_b \qquad (۱۳\text{-}۳)$$

این رابطه یک رابطهٔ کلی برای تمام زوجهای اسید / باز مزدوج است. گردآوریهای زیادی از داده‌های ثابت تعادل تنها ثابتهای تفکیک اسید را فهرست می‌کنند، زیرا به‌سادگی می‌توان ثابتهای تفکیک بازی را با استفاده از معادلهٔ ۳ـ۱۳ محاسبه کرد. مثلاً، در پیوست ۲ هیچ داده‌ای در مورد ثابت تفکیک آمونیاک (یا برای هیچ باز دیگری) مشاهده نمی‌کنیم. در عوض، ثابت تفکیک برای اسید مزدوج، یون آمونیوم را مشاهده می‌کنیم، یعنی



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NH_3 \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][NH_3]}{[NH_4^+]} = ۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰}$$

و می‌توان نوشت



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰}} = ۱٫۷۵ \times ۱۰^{-۵}$$

**نکتهٔ ۳ـ۴**

**قدرت نسبی زوجهای اسید / باز مزدوج**

معادلهٔ ۳ـ۱۳ مشاهدات در شکل ۳ـ۱ را تأیید می‌کند که همچنان که اسید یک زوج اسید / باز مزودج ضعیفتر می‌شود، باز آن قویتر می‌شود و بالعکس. بنابراین باز مزدوج یک اسید با ثابت تفکیک $۱۰^{-۲}$، یک ثابت تفکیک بازی برابر $۱۰^{-۱۲}$ و یک اسید با ثابت تفکیک $۱۰^{-۹}$، یک باز مزدوج با ثابت تفکیک برابر $۱۰^{-۵}$ خواهد داشت.

**مثال ۳ـ۶**

$K_b$ برای تعادل زیر چیست؟

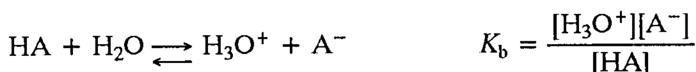


با توجه به پیوست ۲، مقدار $K_a$ برابر ۶٫۲ × ۱۰^-۱۰ برای HCN است. لذا

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a}$$

$$K_b = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۶٫۲ \times ۱۰^{-۱۰}} = ۱٫۶ \times ۱۰^{-۵}$$

**غلظت یون هیدرونیوم در محلول اسید ضعیف.** هنگامی‌که اسید ضعیف HA در آب حل می‌شود، دو تعادل برقرار می‌گردد که یون هیدرونیوم به دست می‌دهند:





معمولاً، یونهای هیدرونیوم تولیدشده از واکنش اول تفکیک آب را به‌حدی پس می‌زنند که شرکت یونهای هیدرونیوم حاصل از تعادل دوم ناچیز می‌شود. تحت این شرایط، یک یون $H_3O^+$ به ازای هر یون $A^-$ تشکیل می‌شود و می‌توان نوشت

$$[A^-] \cong [H_3O^+] \qquad (۱۴\text{-}۳)$$

مضافاً، جمع غلظتهای مولار اسید ضعیف و باز مزدوج آن باید برابر با غلظت تجزیه‌ای اسید $c_{HA}$ باشد، زیرا محلول حاوی هیچ منبع دیگری از یونهای A نیست. لذا،

$$c_{HA} = [A^-] + [HA] \qquad (۱۵\text{-}۳)$$

با جایگزینی $[H_3O^+]$ برای $[A^-]$ (معادلهٔ ۳ـ۱۴) در معادلهٔ ۳ـ۱۵، خواهیم داشت

$$c_{HA} = [H_3O^+] + [HA]$$

که به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] \qquad (۱۶\text{-}۳)$$

هنگامی‌که $[A^-]$ و $[HA]$ با عبارتهای هم‌ارز خود از معادلات ۳-۱۴ و ۳-۱۶ جایگزین شوند، رابطهٔ ثابت تعادل می‌شود

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA} - [H_3O^+]} \qquad (۱۷\text{-}۳)$$

که به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[H_3O^+]^2 + K_a[H_3O^+] - K_a c_{HA} = 0 \qquad (۱۸\text{-}۳)$$

حل مثبت این معادلهٔ درجهٔ دو به صورت زیر است

$$[H_3O^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{HA}}}{2} \qquad (۱۹\text{-}۳)$$

یا اینکه با استفاده از معادلهٔ ۳-۱۹، معادلهٔ ۳-۱۸ را می‌توان با تقریبهای متوالی که در نکتهٔ ۳-۵ نشان داده شده است، حل کرد.

معادلهٔ ۳-۱۶ را اغلب می‌توان با فرض اینکه تفکیک غلظت مولار HA را زیاد کاهش نمی‌دهد، ساده کرد. لذا با فرض اینکه $[H_3O^+] << c_{HA}$، و $c_{HA} - [H_3O^+] \cong c_{HA}$، معادلهٔ ۳-۱۷ به صورت زیر ساده می‌شود

$$K_a = \frac{[H_3O^+]^2}{c_{HA}}$$

$$\boxed{[H_3O^+] = \sqrt{K_a c_{HA}}} \qquad (۲۰\text{-}۳)$$

بزرگی خطای حاصل با فرض اینکه $[H_3O^+] << c_{HA}$، با کوچکترشدن غلظت مولار اسید و بزرگترشدن ثابت تفکیک اسید، افزایش می‌یابد. این امر به وسیلهٔ داده‌های جدول ۳-۴ تأیید می‌شود. توجه کنید که خطای حاصل به وسیله این فرض هنگامی که نسبت $c_{HA}/K_a$ در حدود $۱۰^۴$ باشد، حدود ۰٫۵٪ است. هنگامی‌که نسبت $۱۰^۳$ باشد، خطا به حدود ۱٫۶٪، هنگامی که $۱۰^۲$ باشد به حدود ۵٪ و هنگامی‌که ۱۰ باشد، به حدود ۱۷٪ افزایش می‌یابد. این اثر به‌طور شمایی در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. توجه کنید که غلظت یون هیدرونیوم محاسبه‌شده با تقریب، هنگامی‌که نسبت واحد یا کوچکتر باشد، برابر یا بزرگتر از غلظت مولار اسید می‌شود که نتیجه‌ای بی‌معنی است.

بهتر است با استفاده از فرض ساده‌سازی، مقداری تقریبی برای $[H_3O^+]$ به دست آوریم که

**جدول ۳ـ۴** خطای به‌وجود آمده با فرض اینکه غلظت $H_3O^+$ در مقایسه با $c_{HA}$ در معادلهٔ ۳ـ۱۵ کوچک است.

| $K_a$ | $c_{HA}$ | $[H_3O^+]$ با استفاده از فرض | $[H_3O^+]$ با استفاده از معادلهٔ دقیقتر | درصد خطا |
|---|---|---|---|---|
| $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ | $۳٫۱۶ \times ۱۰^{-۳}$ | $۰٫۹۲ \times ۱۰^{-۳}$ | ۲۴۴ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ | $۰٫۶۲ \times ۱۰^{-۲}$ | ۶۱ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱}$ | $۳٫۱۶ \times ۱۰^{-۲}$ | $۲٫۷۰ \times ۱۰^{-۲}$ | ۱۷ |
| $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ | $۰٫۶۲ \times ۱۰^{-۴}$ | ۶۱ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ | $۳٫۱۶ \times ۱۰^{-۴}$ | $۲٫۷۰ \times ۱۰^{-۴}$ | ۱۷ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ | $۰٫۹۵ \times ۱۰^{-۳}$ | ۵٫۳ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱}$ | $۳٫۱۶ \times ۱۰^{-۳}$ | $۳٫۱۱ \times ۱۰^{-۳}$ | ۱٫۶ |
| $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۶}$ | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ | $۳٫۱۶ \times ۱۰^{-۶}$ | $۲٫۷۰ \times ۱۰^{-۶}$ | ۱۷ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ | $۰٫۹۵ \times ۱۰^{-۵}$ | ۵٫۳ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ | $۳٫۱۶ \times ۱۰^{-۵}$ | $۳٫۱۱ \times ۱۰^{-۵}$ | ۱٫۶ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ | $۹٫۹۵ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰٫۵ |
| | $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱}$ | $۳٫۱۶ \times ۱۰^{-۴}$ | $۳٫۱۶ \times ۱۰^{-۴}$ | ۰٫۰ |

بتوانیم آنرا با $c_{HA}$ در معادلهٔ ۳ـ۱۶ مقایسه کنیم. در صورتی که مقدار تقریبی، [HA] را به مقداری کوچکتر از خطای مجاز در محاسبه تغییر دهد، حل مسئله رضایت‌بخش است. در غیر این صورت، معادلهٔ درجهٔ دوم را باید برای به دست‌آوردن مقدار بهتری برای $[H_3O^+]$ حل کنیم. یا اینکه، می‌توان از روش تقریبهای متوالی (نکتهٔ ۳ـ۵) استفاده کرد.

### مثال ۳ـ۷

غلظت یون هیدرونیوم را در M ۰٫۱۲۰ نیترو اسید محاسبه کنید.

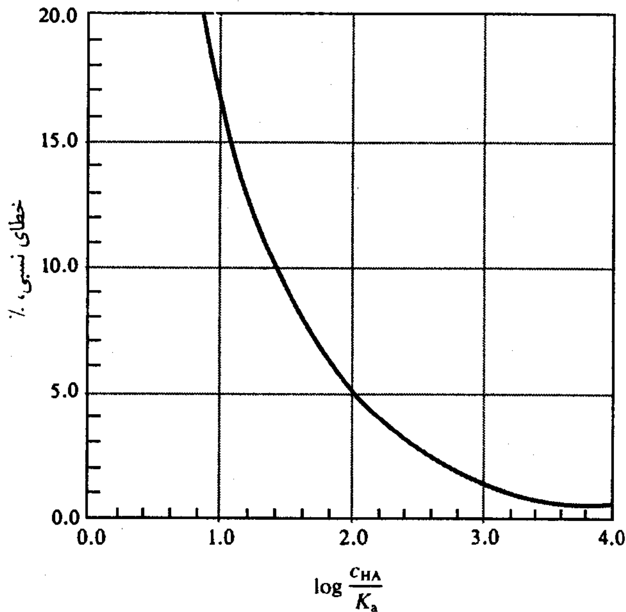
تعادل اصلی به صورت زیر است



$$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$$

با توجه به پیوست ۲ داریم

$$K_a = \frac{[H_3O^+][NO_2^-]}{[HNO_2]} = ۷٫۱ \times ۱۰^{-۴}$$




**شکل ۳-۲.** خطای نسبی حاصل از فرض اینکه در معادلهٔ ۳-۱۵، $[H_3O^+] << c_{HA}$

با جایگزینی در معادلات ۳-۱۴ و ۳-۱۶ خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = [NO_2^-]$$

$$[HNO_2] = ۰٫۱۲۰ - [H_3O^+]$$

هنگامی‌که این روابط را در رابطهٔ $K_a$ وارد کنیم، خواهیم داشت

$$\frac{[H_3O^+]}{۰٫۱۲۰ - [H_3O^+]^2} = ۷٫۱ \times ۱۰^{-۴}$$

حال اگر فرض کنیم $[H_3O^+] << ۰٫۱۲۰$، در این‌صورت داریم

$$[H_3O^+] = \sqrt{۰٫۱۲۰ \times ۷٫۱ \times ۱۰^{-۴}} = ۹٫۲ \times ۱۰^{-۳} M$$

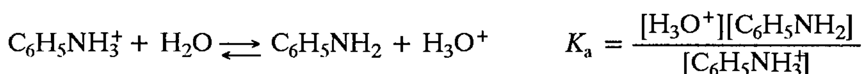
حال این فرض را که $۰٫۱۲۰ - ۰٫۰۰۹۲ \cong ۰٫۱۲۰$ است امتحان می‌کنیم و می‌بینیم که خطا در حدود ٪۸ است. با این حال، خطای نسبی در $[H_3O^+]$ در واقع کوچکتر از این رقم است، که می‌توان با محاسبهٔ $\log(c_{HA}/K_a) = ۲٫۲$ مشاهده کرد و خطایی در حدود ٪۴ حاصل می‌شود (شکل ۳-۲ را ببینید). اگر رقم دقیقتری مورد نیاز باشد، حل معادلهٔ درجه دوم رقمی

برابر $۸٫۹ \times ۱۰^{-۳}\,M$ برای غلظت یون هیدرونیوم به دست می‌دهد.

**مثال ۳ـ۸**

غلظت یون هیدرونیوم را در محلولی که $۲٫۰ \times ۱۰^{-۴}\,M$ نسبت به آنیلین هیدروکلرید، $C_6H_5NH_3Cl$، است محاسبه کنید.

در محلول آبی، تفکیک نمک به $Cl^-$ و $C_6H_5NH_3^+$ کامل است. اسید ضعیف $C_6H_5NH_3^+$ به صورت زیر تفکیک می‌شود:



$$C_6H_5NH_3^+ + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_2 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][C_6H_5NH_2]}{[C_6H_5NH_3^+]}$$

با توجه به پیوست ۲، مشاهده می‌کنیم که $K_a$ برای $C_6H_5NH_3^+$ برابر $۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵}$ است. چنانچه مانند مثال ۳ـ۷ عمل کنیم، داریم

$$[H_3O^+] = [C_6H_5NH_2]$$

$$[C_6H_5NH_3^+] = ۲٫۰ \times ۱۰^{-۴} - [H_3O^+]$$

حال فرض می‌کنیم که $[H_3O^+] << ۲٫۰ \times ۱۰^{-۴}$ و مقدار ساده‌شده را برای $[C_6H_5NH_3^+]$ در رابطهٔ ثابت تفکیک جایگزین می‌کنیم:

$$\frac{[H_3O^+]^2}{۲٫۰ \times ۱۰^{-۴}} = ۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵}$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{۵٫۰۲ \times ۱۰^{-۹}} = ۷٫۰۹ \times ۱۰^{-۵}\,M$$

از مقایسهٔ $۷٫۰۹ \times ۱۰^{-۵}$ با $۲٫۰ \times ۱۰^{-۴}$ نتیجه می‌گیریم که با فرض $[H_3O^+] << c_{C_6H_5NH_3^+}$، خطای قابل توجهی حاصل می‌شود (در شکل ۳ـ۲ مشاهده می‌شود که خطا در حدود ٪۲۰ است). لذا، مگر اینکه مقداری تقریبی برای $[H_3O^+]$ مورد نیاز باشد، رابطهٔ دقیق را باید به‌کار بریم.

$$\frac{[H_3O^+]^2}{۲٫۰ \times ۱۰^{-۴} - [H_3O^+]} = ۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵}$$

که به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[H_3O^+]^2 + ۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵}[H_3O^+] - ۵٫۰۲ \times ۱۰^{-۹} = ۰$$

$$[H_3O^+] = \frac{-۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵} + \sqrt{(۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵})^{۲} + ۴ \times ۵٫۰۲ \times ۱۰^{-۹}}}{۲} = ۵٫۹۴ \times ۱۰^{-۵}$$

معادلهٔ درجهٔ دوم را همچنین می‌توان با روش تکراری حل کرد.

**نکتهٔ ۳ـ۵**

**روش تقریبهای متوالی**

به منظور سادگی، معادلهٔ درجه دوم در مثال ۳ـ۸ را به شکل زیر می‌نویسیم:

$$x^{۲} + ۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵}x - ۵٫۰۲ \times ۱۰^{-۹} = ۰$$

که در آن $x = [H_3O^+]$.

به عنوان قدم اول، معادله را به شکل زیر نوآرایی می‌کنیم

$$x = \sqrt{۵٫۰۲ \times ۱۰^{-۹} - ۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵}\, x}$$

سپس فرض می‌کنیم که $x$ در سمت راست معادله صفر است و یک مقدار اولیهٔ $x_۱$ محاسبه می‌کنیم.

$$x_۱ = \sqrt{۵٫۰۲ \times ۱۰^{-۹} - ۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵} \times ۰} = ۷٫۰۹ \times ۱۰^{-۵}$$

سپس با جایگزینی این مقدار در معادلهٔ اصلی، یک مقدار دوم $x_۲$ را محاسبه می‌کنیم، یعنی،

$$x_۲ = \sqrt{۵٫۰۲ \times ۱۰^{-۹} - ۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵} \times ۷٫۰۹ \times ۱۰^{-۵}} = ۵٫۶۹ \times ۱۰^{-۵}$$

با تکرار این محاسبه خواهیم داشت

$$x_۳ = \sqrt{۵٫۰۲ \times ۱۰^{-۹} - ۲٫۵۱ \times ۱۰^{-۵} \times ۵٫۶۹ \times ۱۰^{-۵}} = ۵٫۹۹ \times ۱۰^{-۵}$$

با ارائهٔ این روش خواهیم داشت

$$x_۴ = ۵٫۹۳ \times ۱۰^{-۵}$$
$$x_۵ = ۵٫۹۴ \times ۱۰^{-۵}$$
$$x_۶ = ۵٫۹۴ \times ۱۰^{-۵}$$

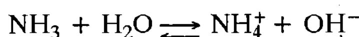
توجه کنید که بعد از سه تکرار، $x_۳$ برابر $۵٫۹۹ \times ۱۰^{-۵}$ می‌شود که در محدودهٔ ۰٫۸٪ از مقدار نهایی $۵٫۹۴ \times ۱۰^{-۵}$ M است. گاهی نتیجهٔ نهایی بین یک مقدار زیاد و یک مقدار کم نوسان می‌کند. در این حالت، باید معادلهٔ درجه دوم را حل کرد.

روش تقریبهای متوالی به‌ویژه هنگامی مفید است که باید معادلات درجهٔ سه یا درجات بالاتر را حل کرد.

## غلظت یون هیدرونیوم در محلول باز ضعیف

فن بحث‌شده در بخش قبلی را به‌آسانی می‌توان برای محاسبهٔ غلظت یون هیدروکسید یا هیدرونیوم در محلول بازهای ضعیف به‌کار برد.

آمونیاک آبی به علت واکنش زیر بازی است:



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

نشان داده شده است که گونهٔ غالب در چنین محلولی $NH_3$ است. با این حال، محلولهای آمونیاک را باز هم آمونیوم هیدروکسید می‌نامند، زیرا زمانی تصور می‌شد که شکل تفکیک‌نشدهٔ باز به جای $NH_3$، $NH_4OH$ است. ثابت تعادل این واکنش را به صورت زیر می‌نویسیم

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

### مثال ۳ـ۹

غلظت یون هیدروکسید محلول $0.0750\ M\ NH_3$ را محاسبه کنید. تعادل غالب به صورت زیر است



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

به طوری که در صفحهٔ ۶۶ نشان دادیم

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{5.70 \times 10^{-10}} = 1.75 \times 10^{-5}$$

معادلهٔ شیمیایی نشان می‌دهد که

$$[NH_4^+] = [OH^-]$$

هم $NH_4^+$ و هم $NH_3$ از محلول $0.0750\ M$ حاصل می‌شوند. لذا،

$$[NH_4^+] + [NH_3] = C_{NH_3} = 0.0750\ M$$

در صورتی‌که $[OH^-]$ را جایگزین $[NH_4^+]$ کنیم، بعد از نوآرایی خواهیم داشت

$$[NH_3] = 0.0750 - [OH^-]$$

با جایگزینی این کمیتها در رابطه ثابت تفکیک، خواهیم داشت:

$$\frac{[OH^-]^2}{7.50 \times 10^{-2} - [OH^-]} = 1.75 \times 10^{-5}$$

در صورتی که $[OH^-] << ۷٫۵۰ \times ۱۰^{-۲}$، این معادله به صورت زیر ساده می‌شود

$$[OH^-]^2 \cong ۷٫۵۰ \times ۱۰^{-۲} \times ۱٫۷۵ \times ۱۰^{-۵}$$

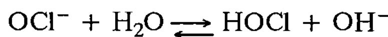
$$[OH^-] = ۱٫۱۵ \times ۱۰^{-۳} M$$

با مقایسهٔ مقدار محاسبه‌شده برای $[OH^-]$ با $۷٫۵۰ \times ۱۰^{-۲}$، مشاهد می‌کنیم که خطا در $[OH^-]$ کمتر از ۲٪ است. در صورتی که مقدار بهتری برای $[OH^-]$ نیاز باشد، می‌توان معادله درجهٔ دو را حل کرد.

**مثال ۳-۱۰**

غلظت یون هیدروکسید را در محلول ۰٫۰۱۰۰ M سدیم هیپوکلریت محاسبه کنید.

تعادل بین $OCl^-$ و آب به صورت زیر است



$$OCl^- + H_2O \rightleftharpoons HOCl + OH^-$$

که برای آن

$$K_b = \frac{[HOCl][OH^-]}{[OCl^-]}$$

با مراجعه به پیوست ۲، مشاهده می‌کنیم که ثابت تفکیک اسید برای HOCl برابر $۳٫۰ \times ۱۰^{-۸}$ است. بنابراین، با نوآرایی معادلهٔ ۳-۱۳، می‌توان نوشت

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۳٫۰ \times ۱۰^{-۸}} = ۳٫۳۳ \times ۱۰^{-۷}$$

چنانچه مانند مثال ۳-۹ عمل کنیم، خواهیم داشت

$$[OH^-] = [HOCl]$$

$$[OCl^-] + [HOCl] = ۰٫۰۱۰۰$$

$$[OCl^-] = ۰٫۰۱۰۰ - [OH^-] \cong ۰٫۰۱۰۰$$

در اینجا فرض کرده‌ایم که $[OH^-] << ۰٫۰۱۰۰$. با جایگزینی در رابطهٔ ثابت تعادل داریم

$$\frac{[OH^-]^2}{۰٫۰۱۰۰} = ۳٫۳۳ \times ۱۰^{-۷}$$

$$[OH^-] = ۵٫۸ \times ۱۰^{-۵} M$$

توجه کنید که خطای حاصل از تقریب کوچک است.

## ۳ ج. سؤالات و مسائل

۳ـ۱. موارد زیر را به طور خلاصه تعریف کنید:

*(الف) الکترولیت ضعیف

(ب) اسید برونشتد ـ لاری

*(ج) باز مزدوج اسید برونشتد ـ لاری

(د) خنثی‌شدن برحسب مفهوم برونشتد ـ لاری

*(ه) حل‌شدهٔ آمفوتر

(و) دو قطبی

*(ز) خود پروتونکافتی

(ح) اسید قوی

*(ط) اصل لوشاتلیه

(ی) اثر یون مشترک

۳ـ۲. موارد زیر را به طور خلاصه تعریف کنید:

*(الف) حلال آمفوتر

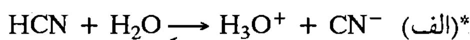
(ب) حلال متمایزکننده

*(ج) حلال هم‌ترازکننده

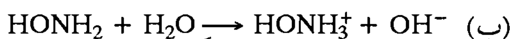
(د) قانون اثر جرم

*۳ـ۳. به طور خلاصه توضیح دهید که چرا هیچ عبارتی برای آب یا یک جسم جامد خالص در رابطهٔ ثابت تعادل وجود ندارد، حتی اگر یکی یا هر دو در معادلهٔ یونی نهایی موازنه‌شده تعادل ظاهر شود.

۳ـ۴. در معادلات زیر اسید را در سمت چپ و باز مزدوج آن‌را در سمت راست مشخص کنید:



*(الف) $HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$



(ب) $HONH_2 + H_2O \rightleftharpoons HONH_3^+ + OH^-$

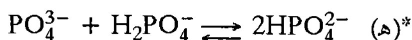


*(ج) $NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+$

---

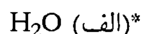
* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.


(د) $2HCO_3^- \rightleftharpoons H_2CO_3 + CO_{33}^{2-}$


*(ه) $PO_4^{3-} + H_2PO_4^- \rightleftharpoons 2HPO_4^{2-}$

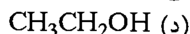
*۳ـ۵. باز را در سمت چپ و اسید مزدوج آن‌را در سمت راست معادلات مسئلهٔ ۳ـ۴ مشخص کنید.

۳ـ۶. رابطهٔ خود پروتونکافتی ترکیبات زیر را بنویسید:

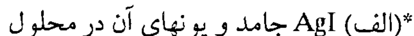

*(الف) $H_2O$

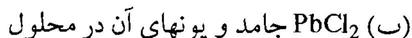

(ب) $CH_3COOH$

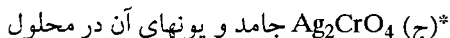

*(ج) $CH_3NH_2$


(د) $CH_3CH_2OH$

۳ـ۷. رابطه‌های ثابت تعادل ترکیبات زیر را بنویسید:

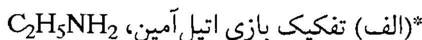

*(الف) $AgI$ جامد و یونهای آن در محلول

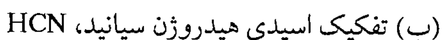

(ب) $PbCl_2$ جامد و یونهای آن در محلول


*(ج) $Ag_2CrO_4$ جامد و یونهای آن در محلول

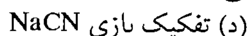

(د) $BaCrO_4$ جامد و یونهای آن در محلول

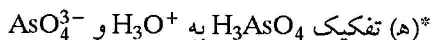
۳ـ۸. رابطه‌های ثابت تعادل را بنویسید و مقادیر عددی را برای هر ثابت در موارد زیر به دست آورید:

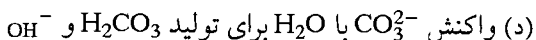

*(الف) تفکیک بازی اتیل‌آمین، $C_2H_5NH_2$


(ب) تفکیک اسیدی هیدروژن سیانید، HCN

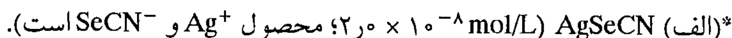

*(ج) تفکیک اسیدی پیریدین هیدروکلرید، $C_5H_5NHCl$

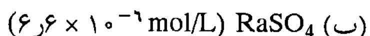

(د) تفکیک بازی NaCN

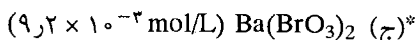

*(ه) تفکیک $H_3AsO_4$ به $H_3O^+$ و $AsO_4^{3-}$

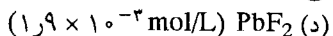

(د) واکنش $CO_3^{2-}$ با $H_2O$ برای تولید $H_2CO_3$ و $OH^-$

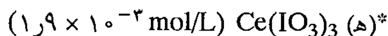
*۳ـ۹. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری را برای هر یک از اجسام زیر که غلظت مولار محلولهای سیرشدهٔ آنها در زیر داده شده است، محاسبه کنید:

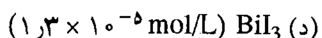

*(الف) AgSeCN ($۲٫۰ \times ۱۰^{-۸}$ mol/L؛ محصول $Ag^+$ و $SeCN^-$ است).


(ب) $RaSO_4$ ($۶٫۶ \times ۱۰^{-۶}$ mol/L)


*(ج) $Ba(BrO_3)_2$ ($۹٫۲ \times ۱۰^{-۳}$ mol/L)


(د) $PbF_2$ ($۱٫۹ \times ۱۰^{-۳}$ mol/L)


*(ه) $Ce(IO_3)_3$ ($۱٫۹ \times ۱۰^{-۳}$ mol/L)


(د) $BiI_3$ ($۱٫۳ \times ۱۰^{-۵}$ mol/L)

*۳ـ۱۰. انحلالپذیری حل‌شده‌های در مسئلۀ ۳ـ۹ را برای محلولهایی که در آنها غلظت کاتیون M ۰٫۰۵۰ است، محاسبه کنید.

*۳ـ۱۱. انحلالپذیری حل‌شده‌های در مسئلۀ ۳ـ۹ را برای محلولهایی که در آنها غلظت آنیون M ۰٫۰۵۰ است، محاسبه کنید.

*۳ـ۱۲. حاصلضرب انحلالپذیری برای $Tl_2CrO_4$ برابر $۹٫۸ \times ۱۰^{-۱۳}$ است. چه غلظتی از $CrO_4^{2-}$ برای موارد زیر لازم است:

(الف) شروع به رسوب‌کردن $Tl_2CrO_4$ از محلولی که $۲٫۱۲ \times ۱۰^{-۳}$ M نسبت به $Tl^+$ است؟

(ب) کاهش غلظت $Tl^+$ در یک محلول به $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۶}$ M ؟

۳ـ۱۳. چه غلظتی از یون هیدروکسید در موارد زیر لازم است:

(الف) شروع به رسوب‌کردن $Fe^{3+}$ از محلولی که $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ M نسبت به $Fe_2(SO_4)_3$ است؟

(ب) کاهش غلظت $Fe^{3+}$ در محلول بالا به $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۹}$ M ؟

*۳ـ۱۴. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری $Ce(IO_3)_3$ برابر $۳٫۲ \times ۱۰^{-۱۰}$ است. غلظت $Ce^{3+}$ در محلولی که از اختلاط mL ۵۰٫۰ از $Ce^{3+}$ M ۰٫۰۵۰۰ با mL ۵۰٫۰۰ از هر یک از مواد زیر تهیه می‌شود، چه مقدار است؟

(الف) آب؟

(ب) $IO_3^-$ M ۰٫۰۵۰ ؟

(ج) $IO_3^-$ M ۰٫۱۵۰ ؟

(د) $IO_3^-$ M ۰٫۳۰۰ ؟

۳ـ۱۵. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای $K_2PtCl_6$ برابر $۱٫۱ \times ۱۰^{-۵}$ است ($K_2PtCl_6 \rightleftharpoons ۲K^+ + PtCl_6^{2-}$). غلظت $K^+$ در محلولی که از اختلاط mL ۵۰٫۰ از KCl M ۰٫۴۰۰ با mL ۵۰٫۰ از هر یک مواد زیر تهیه می‌شود، چه مقدار است:

(الف) $PtCl_6^{2-}$ M ۰٫۱۰۰ ؟

(ب) $PtCl_6^{2-}$ M ۰٫۲۰۰ ؟

(ج) $PtCl_6^{2-}$ M ۰٫۴۰۰ ؟

*۳ـ۱۶. حاصلضرب انحلالپذیری برای سری هالیدها به‌صورت زیر است:

$TlI \quad K_{sp} = ۶٫۵ \times ۱۰^{-۸}$

$AgI \quad K_{sp} = ۸٫۳ \times ۱۰^{-۱۷}$

$PbI_2 \quad K_{sp} = ۷٫۱ \times ۱۰^{-۹}$

$BiI_3 \quad K_{sp} = ۸٫۱ \times ۱۰^{-۱۹}$

چهار ترکیب را برحسب کاهش انحلالپذیری مولار آنها در محلولهای زیر مرتب کنید:

(الف) آب

(ب) ۰٫۱۰ M NaI

(ج) ۰٫۰۱۰ M محلول کاتیون حل‌شده

۳ـ۱۷. حاصلضرب انحلالپذیری برای سری هیدروکسیدها به صورت زیر است:


$BiOOH$ $K_{sp} = ۴٫۰ \times ۱۰^{-۱۰} = [BiO^+][OH^-]$


$Be(OH)_2$ $K_{sp} = ۷٫۰ \times ۱۰^{-۲۲}$


$Tm(OH)_3$ $K_{sp} = ۳٫۰ \times ۱۰^{-۲۴}$


$Hf(OH)_4$ $K_{sp} = ۴٫۰ \times ۱۰^{-۲۶}$

موارد زیر را تعیین کنید:

(الف) چه هیدروکسیدی کمترین انحلالپذیری مولار را در آب دارد؟

(ب) چه هیدروکسیدی کمترین انحلالپذیری را در محلول ۰٫۰۱۰ M NaOH دارد؟

۳ـ۱۸. غلظت یون هیدرونیوم آب را در ۱۰۰ $^\circ C$ محاسبه کنید.

۳ـ۱۹. غلظت مولار $H_3O^+$ و $OH^-$ در ۲۵ $^\circ C$ در هر یک از محلولهای زیر چیست:

*(الف) ۰٫۲۰۰ M HOCl؟

(ب) ۰٫۰۸۰۰ M پروپانوییک اسید؟

*(ج) ۰٫۲۰۰ M متیل‌آمین؟

(د) ۰٫۱۰۰ M تری‌متیل‌آمین؟

*(ه) ۰٫۱۲۰ M NaOCl ؟

(و) ۰٫۰۸۶۰ M $CH_3COONa$ ؟

*(ز) ۰٫۱۰۰ M هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید؟

(ح) ۰٫۰۵۰۰ M اتانول‌آمین هیدروکلرید؟

۳ـ۲۰. غلظت یون هیدرونیوم در ۲۵ $^\circ C$ در هر یک از محلولهای زیر چیست:

*(الف) ۰٫۱۰۰ M کلرواستیک اسید؟

*(ب) ۰٫۱۰۰ M سدیم کلرواستات؟

(ج) ۰٫۰۱۰۰ M متیل‌آمین؟

(د) ۰٫۰۱۰۰ M متیل‌آمین هیدروکلرید؟

*(ه) $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ M آنیلین هیدروکلرید؟

(و) ۰٫۲۰۰ M $HIO_3$؟

# ۴

# خطاها در تجزیهٔ شیمیایی

غیرممکن است بتوان یک تجزیهٔ شیمیایی را به طریقی انجام داد که نتایج کاملاً عاری از خطا یاعدم قطعیت باشند. تنها می‌توان امیدوار بود که این خطاها به حداقل برسند و اندازهٔ آنها با صحّت قابل قبولی برآورده شود. در این فصل و فصل بعدی، ماهیت خطاهای تجربی و اثر آنها را بر نتایج تجزیه‌های شیمیایی بررسی می‌کنیم.

اثر خطاها در داده‌های تجزیه‌ای در شکل ۴ـ۱ آمده است که نتایج برای تعیین کمّی آهن (III) را به نمایش می‌گذارد. شش حجم برابر از یک محلول آبی که دقیقاً حاوی ppm ۲۰٫۰۰ از آهن (III) بود، به روش دقیقاً یکسانی تجزیه شد. توجه کنید که نتایج در گسترهٔ از مقدار کم ppm ۱۹٫۴ تا مقدار زیاد ppm ۲۰٫۳ آهن (III) قرار دارد. میانگین $\bar{x}$ داده‌ها ppm ۱۹٫۸ است.

---

**قسمت در میلیون (ppm)، یعنی ۲۰٫۰۰ قسمت آهن (III) در یک میلیون قسمت محلول.**

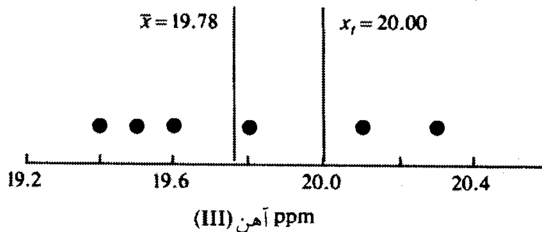
---

هر اندازه‌گیری تحت تأثیر عدم قطعیتهای زیادی قرار می‌گیرد که ترکیب می‌شوند تا نتایج پراکنده‌ای مانند آنچه که در شکل ۴ـ۱ نشان داده شده است تولید کنند. عدم قطعیتهای اندازه‌گیری را هیچ‌گاه نمی‌توان به‌طور کامل حذف کرد، بنابراین، مقدار واقعی برای هر کمیتی همیشه نامعلوم است. با وجود این، اغلب بزرگی محتمل خطا در یک اندازه‌گیری را می‌توان ارزیابی کرد. بنابراین، می‌توان حدودی را تعریف کرد که مقدار واقعی یک کمّیت اندازه‌گیری‌شده در سطح معینی از احتمال در درون آن قرار گیرد.

---

**مقدار واقعی یک اندازه‌گیری هیچ‌گاه دقیقاً معلوم نیست.**

---




**شکل ۴-۱.** نتایج از شش اندازه‌گیری تکراری برای آهن در نمونه‌های آبی یک محلول استاندارد حاوی ppm ۲۰٫۰۰ آهن (III)

به‌ندرت می‌توان به‌آسانی دقت و صحّت داده‌های تجربی را ارزیابی کرد. با وجود این، هنگام جمع‌آوری نتایج آزمایشگاهی باید چنین ارزیابیهایی را انجام داد، زیرا *داده‌های با دقت و صحّت نامعلوم بی‌ارزش‌اند.* از طرف دیگر، در صورتی که حدود عدم قطعیت معلوم باشد، نتایجی که صحیح نیستند ممکن است باارزش باشند.

یکی از اولین سؤالاتی راکه باید جواب دهیم این است که «ماکسیمم خطایی راکه می‌توان در نتیجه تحمل کرد چیست؟» جواب‌دادن به این سؤال زمان مورد نیاز برای انجام کار را تعیین می‌کند. مثلاً، افزایش ده برابر در صحّت ممکن است به ساعتها، روزها، یا حتی هفته کار نیاز داشته باشد. *هیچ‌کس نمی‌تواند زمان زیادی برای تولید داده‌هایی که اعتمادپذیرتر از حد نیاز نیستند تلف کند.*

## ۴ الف. تعریف اصطلاحات

شیمیدان معمولاً دو تا پنج قسمت (*تکرار*) از یک نمونه در یک روش تجزیه‌ای کامل را مورد عمل قرار می‌دهد. نتایج منفرد از یک مجموعهٔ اندازه‌گیری به‌ندرت یکسان است (شکل ۴-۱)، بنابراین یک مقدار مرکزی یا «بهترین» برای مجموعه باید به‌کار برد. کوشش اضافی لازم برای تجزیهٔ چند نمونه را به دو طریق توجیه می‌کنیم. اول، مقدار مرکزی یک مجموعه باید اعتمادپذیرتر از هر یک از نتایج منفرد باشد. دوم، تغییر در داده‌ها باید معیاری از عدم قطعیت همراه با نتیجهٔ مرکزی در اختیار قرار دهد. *میانگین* یا *میانه* را می‌توان به عنوان مقدار مرکزی یک مجموعه از اندازه‌گیریهای تکراری به‌کار برد.

### ۴ الف ـ ۱. میانگین و میانه

میانگین، *میانگین حسابی*، و *متوسط* ($\bar{x}$) مترادف‌اند و برای کمّیت از تقسیم مجموع اندازه‌گیریهای تکراری بر تعداد اندازه‌گیریها در مجموعه به دست می‌آیند:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N} \qquad (۱\text{-}۴)$$

که در آن $x_i$ نماینده مقادیر منفرد $x$ سازندهٔ یک مجموعه از $N$ تکرار اندازه‌گیری است.

**نماد $\Sigma x_i$ یعنی تمام مقادیر $x_i$ برای تکرارها جمع می‌شوند.**

*میانه*، نتیجهٔ وسط داده‌های تکراری است که به ترتیب اندازه مرتب می‌شوند. تعداد داده‌های بزرگتر و کوچکتر از میانه برابر است. برای تعداد فرد نتایج، میانه را می‌توان مستقیماً با فهرست‌کردن نتایج برحسب افزایش یا کاهش مرتبه و انتخاب مقدار مرکزی ارزیابی کرد. برای تعداد زوج، میانگین زوج وسط به‌کار برده می‌شود.

**میانه برابر است با مقدار متوسط یک مجموعه از داده‌ها که به ترتیب اندازه مرتب شده‌اند. کاربرد میانه هنگامی مرجح است که یک مجموعه از داده‌ها حاوی یک *دور افتاده* باشد، یعنی نتیجه‌ای که تفاوت قابل توجهی با بقیهٔ داده‌ها در مجموعه داشته باشد. یک دور افتاده می‌تواند اثر قابل توجهی بر میانگین مجموعه داشته باشد، ولی اثری بر میانه ندارد.**

**مثال ۴-۱**

میانگین و میانه را برای داده‌های نشان داده‌شده در شکل ۴-۱ محاسبه کنید.

$$\text{میانگین} = \bar{x} = \frac{۱۹٫۴ + ۱۹٫۵ + ۱۹٫۶ + ۱۹٫۸ + ۲۰٫۱ + ۲۰٫۳}{۶} = ۱۹٫۷۸ \approx ۱۹٫۸\,\text{ppm Fe}$$

از آنجا که مجموعه حاوی تعداد فردی اندازه‌گیری است، میانه برابر است با متوسط زوج مرکزی:

$$\text{میانه} = \frac{۱۹٫۶ + ۱۹٫۸}{۲} = ۱۹٫۷\,\text{ppm Fe}$$

به طور ایده‌آل، میانگین و میانه برابرند. با وجود این، اغلب برابر نیستند، به‌ویژه هنگامی‌که تعداد اندازه‌گیریها در مجموعه کوچک باشد.

## ۴ الف ـ ۲. دقّت

دقّت تکرارپذیری اندازه‌گیریها، یعنی نزدیکی نتایج را که به طریقهٔ دقیقاً یکسانی به دست

آمده‌اند، توصیف می‌کند. معمولاً دقت یک اندازه‌گیری به وسیلهٔ تکرار اندازه‌گیری تعیین می‌شود.

سه اصطلاح به طور گسترده‌ای برای توصیف دقت مجموعه‌ای از داده‌های تکراری به‌کار می‌رود: *انحراف استاندارد*، *واریانس* و *ضریب تغییر*. تمام این سه عبارت تابعی از انحراف داده‌ها از میانگین‌اند که به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\text{انحراف از میانگین} = d_i = |x_i - \bar{x}| \qquad (۲\text{-}۴)$$

رابطهٔ بین انحراف از میانگین و ۳ عبارت دقت در بخش ۴ ج داده شده است.

**انحراف از میانگین را همیشه مثبت می‌گیرند.**

## ۴ الف ـ ۳. صحّت

تفاوت بین صحّت و دقّت در شکل ۴ـ۲ نشان داده شده است. *صحّت*، نزدیکی اندازه‌گیری را به مقدار واقعی یا پذیرفته‌شده آن نشان می‌دهد و با *خطا* بیان می‌شود. به تفاوت اساسی صحّت و دقّت توجه کنید. صحّت معیاری از توافق بین یک نتیجه و مقدار واقعی آن است. دقّت توافق بین چند نتیجه را که به طریقْ یکسانی اندازه‌گیری شده‌اند، توصیف می‌کند. دقّت به‌سادگی با تکرار یک اندازه‌گیری تعیین می‌شود. از طرف دیگر، صحّت را هیچ‌گاه دقیقاً نمی‌توان تعیین کرد، زیرا مقدار واقعی یک کمّیت هیچ‌گاه نمی‌تواند دقیقاً معلوم باشد. در عوض باید از یک مقدار پذیرفته‌شده استفاده کرد. صحّت برحسب خطای مطلق یا نسبی بیان می‌شود.

### خطای مطلق

*خطای مطلق* $E$ در اندازه‌گیری کمّیت $x_i$ با معادلهٔ زیر داده می‌شود

$$E = x_i - x_t \qquad (۳\text{-}۴)$$

که در آن $x_t$ مقدار واقعی یا پذیرفته‌شدهٔ کمّیت است. بازگشت به داده‌های نمایش داده‌شده در شکل ۴ـ۱، خطای مطلق نتیجه بلافاصله در سمت چپ مقدار واقعی ۲۰٫۰۰ ppm، ۰٫۲ ppm Fe– است؛ خطای نتیجه ۲۰٫۱۰ ppm، ۰٫۱ ppm Fe+ است. توجه کنید که علامت را در بیان خطا نگه می‌داریم. بنابراین، علامت منفی در حالت اول نشان می‌دهد که نتیجهٔ تجربی کوچکتر از مقدار پذیرفته‌شده است.

**اصطلاح *مطلق* در اینجا معنی متفاوتی با مطلق در ریاضی دارد. مقدار مطلق در ریاضی به معنی بزرگی یک عدد بدون در نظرگرفتن علامت *آن است*. خطای مطلق، که آن را به‌کار خواهیم برد، تفاوت بین یک مقدار پذیرفته‌شده و یک نتیجهٔ تجربی *شامل علامت آن است*.**

NH, $NH_3Cl$, S, H — C — H

بنزیل ایزوتیواوره‌هیدروکسی

O, C — OH, N

نیکوتینیک اسید

صحت کم، دقت کم

صحت کم، دقت زیاد

صحت زیاد، دقت کم

صحت زیاد، دقت زیاد

**شکل ۴ـ۲.** صحّت و دقت

### خطای نسبی

اغلب، *خطای نسبی* $E_r$ کمیتی مفیدتر از خطای مطلق است. درصد خطای نسبی با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$E_r = \frac{x_i - x_t}{x_t} \times ۱۰۰\% \qquad (۴\text{ـ}۴)$$

خطای نسبی همچنین برحسب قسمت در هزار (ppt) بیان می‌شود. بنابراین، خطای نسبی برای میانگین داده‌ها در شکل ۴ـ۱ به صورت زیر است

$$E_r = \frac{۱۹٫۸ - ۲۰٫۰۰}{۲۰٫۰۰} \times ۱۰۰\% = -۱\% \text{ یا } -۱۰ \text{ ppt}$$

## ۴ الف ـ ۴. انواع خطاها در داده‌های تجربی

دقّت یک اندازه‌گیری به‌سهولت با مقایسهٔ داده‌های حاصل از اندازه‌گیریهای تکراری دقیق تعیین می‌شود. متأسفانه، به‌دست‌آوردن تخمین صحّت به این آسانی نیست. برای تعیین صحّت باید مقدار واقعی را بدانیم و این دقیقاً چیزی است که به دنبال آن هستیم.

گمراه‌کننده است فرض کنیم که اگر جواب را دقیقاً می‌دانیم، یعنی آن‌را به طور صحیح نیز می‌دانیم. خطر این فرض در شکل ۴ـ۳ که نتایج تعیین نیتروژن را در دو ترکیب خالص خلاصه می‌کند، نشان داده شده است. نقطه‌ها خطای مطلق نتایج تکراری به‌دست آمده به وسیلهٔ چهار

تجزیه‌گر را به نمایش می‌گذارند. توجه کنید که تجزیه‌گر ۱ دقت نسبتاً بالا و صحّت بالایی به دست آورده است. تجزیه‌گر ۲ دقت بد ولی صحّت خوبی به دست آورده است. نتایج تجزیه‌گر ۳ به طور تعجب‌آوری مشترک‌اند. دقت عالی است، ولی خطای قابل توجهی در میانگین عددی داده‌ها وجود دارد. هم دقت و هم صحّت برای نتایج تجزیه‌گر ۴ بد است.

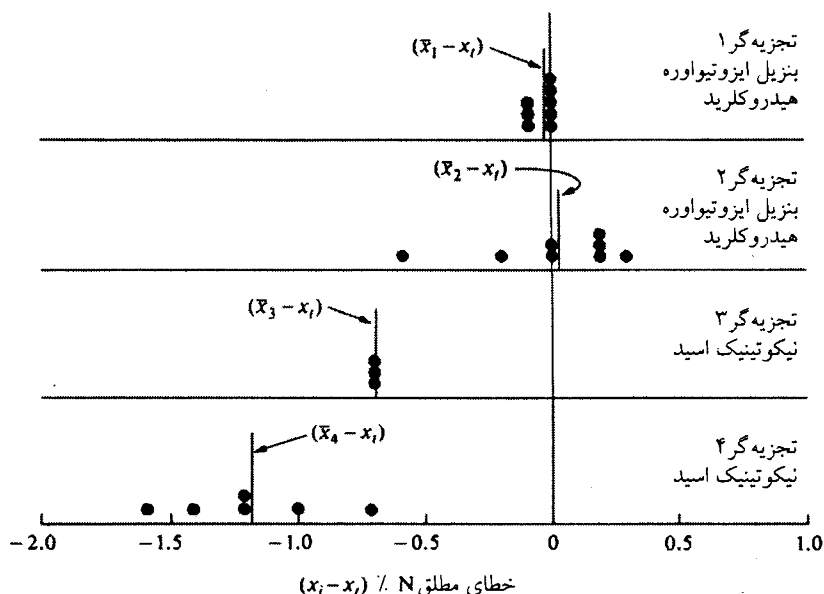
با توجه به شکلهای ۴ـ۱ و ۴ـ۳، نتیجه می‌شود که تجزیه‌های شیمیایی تحت تأثیر حداقل دو نوع خطا قرار می‌گیرند. یک نوع، که *خطای تصادفی* (یا *نامعین*) نامیده می‌شود، باعث می‌گردد که داده‌ها کم و بیش به طور متقارن حول یک مقدار میانگین پراکنده شوند. با مراجعهٔ مجدد به شکل ۴ـ۳، مشاهده می‌شود که پراکندگی در داده‌ها و بنابراین خطای تصادفی برای تجزیه‌گرهای ۱ و ۳ به طور قابل توجهی کمتر از خطای تصادفی برای تجزیه‌گرهای ۲ و ۴ است. بنابراین، به طور کلی، خطای تصادفی یک اندازه‌گیری بازتاب دقت آن است.

نوع دوم خطا، که *خطای سیستماتیک* (یا معین) نامیده می‌شود، باعث می‌گردد که میانگین مجموعه‌ای از داده‌ها با مقدار پذیرفته‌شده تفاوت داشته باشد. مثلاً، میانگین داده‌ها در شکل ۴ـ۱، یک خطای سیستماتیک در حدود ۲ر۰− ppm Fe دارد. نتایج تجزیه‌گر ۱ و ۲ در شکل ۴ـ۳ خطای سیستماتیک کوچکی دارند، ولی داده‌های تجزیه‌گر ۳ و ۴ خطاهای معینی در حدود ۷ر۰− و ۲ر۱−٪ نیتروژن نشان می‌دهند. به طور کلی، خطای سیستماتیک باعث می‌شود که نتایج در یک سری از اندازه‌گیریهای تکراری تماماً کم یا تماماً زیاد باشند.

نوع سوم خطا، *خطای بزرگ* است. خطاهای بزرگ با خطاهای نامعین و معین متفاوت‌اند. این خطاها گاهی روی می‌دهند و اغلب بزرگ‌اند و ممکن است باعث شوند تا نتایج بالا یا پایین باشند. خطاهای بزرگ به نتیجه‌های *دورافتاده* منجر می‌شوند، نتایجی که تفاوت قابل توجهی با سایر داده‌ها در یک مجموعه از اندازه‌گیریهای تکراری دارند. نشانی از خطای بزرگ در شکلهای ۴ـ۱ و ۴ـ۲ وجود ندارد. چنانچه یکی از نتایج نشان داده‌شده در شکل ۴ـ۱ در ۹ر۲۱ ppm Fe قرار می‌گرفت، یک دورافتاده در نظر گرفته می‌شد.

## ۴ ب. خطاهای تصادفی

خطاهای *تصادفی* یا *نامعین* هنگامی به وجود می‌آیند که یک سیستم اندازه‌گیری به ماکسیمم حساسیت خود توسعه داده شود. این نوع خطا توسط متغیرهای کنترل‌ناپذیر زیادی به‌وجود می‌آید که جزء اجتناب‌ناپذیر هر اندازه‌گیری فیزیکی یا شیمیایی‌اند. شرکت‌کنندگان زیادی در خطای تصادفی وجود دارند، ولی هیچ کدام را نمی‌توان با قاطعیت شناسایی کرد یا اندازه گرفت، زیرا اکثراً به‌حدی کوچک‌اند که نمی‌توان آنها را به طور انفرادی آشکارسازی کرد. با وجود این، اثر انباشتهٔ عدم قطعیتهای نامعین منفرد باعث می‌شود که داده‌های حاصل از مجموعه‌ای از اندازه‌گیریهای تکراری به‌طور تصادفی حول میانگین مجموعه افت و خیز کنند. مثلاً، پراکندگی




**شکل ۴ـ۳.** خطای مطلق در تعیین میکروی نیتروژن به روش کلدال. هر نقطه نمایندهٔ خطای همراه با یک تعیین تک است. هر خط افقی با نشان $(\bar{x}_i - x_t)$ انحراف متوسط مطلق مجموعه از مقدار واقعی است [۱].

داده‌ها در شکلهای ۴ـ۱ و ۴ـ۳ نتیجهٔ مستقیمی از انباشتگی عدم قطعیتهای تصادفی کوچک است. توجه کنید که در شکل ۴ـ۳، خطای تصادفی در نتایج تجزیه‌گرهای ۲ و ۴ به‌مراتب بزرگتر از خطا در نتایج تجزیه‌گرهای ۱ و ۳ است.

## ۴ ب ـ ۱. منابع خطاهای تصادفی

می‌توان ایده‌ای کیفی از نحوه‌ای که عدم قطعیتهای آشکارناپذیر کوچک، خطای تصادفی آشکارپذیری تولید می‌کنند، به صورت زیر به دست آورد. موقعیتی را در نظر بگیرید که در آن درست چهار خطای تصادفی کوچک ترکیب می‌شوند تا یک خطای کلی به دست دهند. فرض می‌کنیم که احتمال وقوع چهار خطا یکسان است و هر خطا می‌تواند باعث شود که نتیجه به مقدار ثابت $\pm U$ زیاد یا کم باشد.

تمام راههای محتملی که چهار خطا می‌توانند ترکیب شوند تا انحرافهای نشان داده شده از مقدار میانگین را به دست دهند، در جدول ۴ـ۱ نشان داده شده است. توجه کنید که تنها یک ترکیب به انحراف $+۴U$، چهار ترکیب به انحراف $+۲U$ و شش ترکیب به انحراف $U$ ۰ منجر می‌شود. خطاهای منفی ارتباط یکسانی دارند. این نسبت ۱ به ۴ به ۶ به ۴ به ۱ معیاری از

**جدول ۴ـ۱** ترکیبات محتمل چهار عدم قطعیت با اندازهٔ مساوی

| ترکیب عدم قطعیتها | بزرگی خطای نامعین | تعداد ترکیبها | فراوانی نسبی |
|---|---|---|---|
| $+U_1 + U_2 + U_3 + U_4$ | $+4U$ | ۱ | ۱/۱۶ = ۰٫۰۶۲۵ |
| $-U_1 + U_2 + U_3 + U_4$<br>$+U_1 - U_2 + U_3 + U_4$<br>$+U_1 + U_2 - U_3 + U_4$<br>$+U_1 + U_2 + U_3 - U_4$ | $+2U$ | ۴ | ۴/۱۶ = ۰٫۲۵۰ |
| $-U_1 - U_2 + U_3 + U_4$<br>$+U_1 + U_2 - U_3 - U_4$<br>$+U_1 - U_2 + U_3 - U_4$<br>$-U_1 + U_2 - U_3 + U_4$<br>$-U_1 + U_2 + U_3 - U_4$<br>$+U_1 - U_2 - U_3 + U_4$ | ۰ | ۶ | ۶/۱۶ = ۰٫۳۷۵ |
| $+U_1 - U_2 - U_3 - U_4$<br>$-U_1 + U_2 - U_3 - U_4$<br>$-U_1 - U_2 + U_3 - U_4$<br>$-U_1 - U_2 - U_3 + U_4$ | $-2U$ | ۴ | ۴/۱۶ = ۰٫۲۵۰ |
| $-U_1 - U_2 - U_3 - U_4$ | $-4U$ | ۱ | ۱/۱۶ = ۰٫۰۶۲۵ |

احتمال یک انحراف از هر بزرگی است. بنابراین، در صورتی که تعداد زیادی اندازه‌گیری انجام دهیم، می‌توانیم یک توزیع فراوانی، مانند آنچه در شکل ۴ـ۴ الف نشان داده شده است، انتظار داشته باشیم. توجه کنید که عرض در نمودار فراوانی نسبی از وقوع پنج ترکیب محتمل است.

توزیع نظری برای ده عدم قطعیت با اندازهٔ یکسان در شکل ۴ـ۴ ب نشان داده شده است. مجدداً مشاهده می‌کنیم که انحراف زیادترین وقوع از میانگین صفر است. در انتهای دیگر، یک انحراف ماکسیمم ۱۰ $U$ تنها یک بار در ۵۰۰ اندازه‌گیری روی می‌دهد.

در صورتی‌که روش یکسانی در تعداد بسیار زیادی از خطاهای منفرد اعمال شود، یک منحنی زنگدیس مانند آنچه در شکل ۴ـ۴ ج نشان داده شده است، به دست می‌آید. این گونه

نمودار را منحنی گوسی یا منحنی *خطای نرمال* می‌نامند.

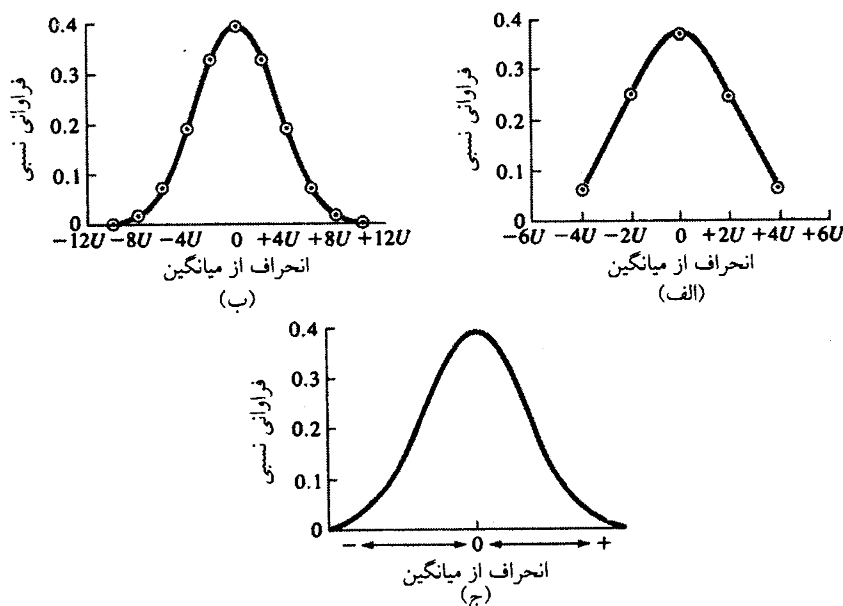
---

**در مثال ما، تمام عدم قطعیتها بزرگی یکسانی دارند. این محدودیت برای به‌دست‌آوردن معادله برای منحنی گوسی الزامی نیست.**

---

## ۴ ب ـ ۲. توزیع داده‌های تجربی

به طور تجربی درمی‌یابیم که توزیع داده‌های تکراری از اکثر آزمایشهای تجزیه‌ای کمّی به منحنی گوسی نشان داده‌شده در شکل ۴ـ۴ ج نزدیک است. به عنوان یک مثال، داده‌های در جدول ۴ـ۲ برای درجه‌بندی یک پی‌پت ۱۰ میلی‌لیتری را درنظر بگیرید. در این آزمایش یک بالن کوچک و یک درپوش توزین می‌شوند. ده میلی‌لیتر آب با پی‌پت به درون بالن منتقل و درپوش روی بالن گذاشته می‌شود. در نهایت، بالن، درپوش و آب مجدداً توزین می‌شوند. دمای آب برای تعیین چگالی نیز اندازه‌گیری می‌شود. سپس جرم آب از تفاوت بین جرمها محاسبه می‌شود؛ این تفاوت بر چگالی آب تقسیم می‌شود تا حجم منتقل‌شده با پی‌پت به دست آید. آزمایش ۵۰ بار تکرار می‌شود.




**شکل ۴ـ۴.** توزیع فراوانی اندازه‌گیریهای شامل (الف) چهار عدم قطعیت نامعین؛ (ب) ده عدم قطعیت نامعین؛ (ج) تعداد بسیار زیادی عدم قطعیت نامعین.

داده‌ها در جدول ۴ـ۲ برای داده‌های به دست‌آمده توسط یک تجزیه‌گر با تجربه که تا حد میلی‌گرم (که متناظر با ۰٫۰۰۱ mL است) روی یک ترازوی تک‌کفه‌ای توزین می‌کند و هر کوششی را برای جلوگیری از خطای سیستماتیک به عمل می‌آورد، نوعی‌اند. با این حال، نتایج از حجم کم ۹٫۹۶۹ mL تا حجم زیاد ۹٫۹۹۴ mL تغییر می‌کنند. این پهنهٔ ۰٫۰۲۵ میلی‌لیتری داده‌ها مستقیماً از یک انباشتگی تمام عدم قطعیتهای تصادفی در آزمایش نتیجه می‌شود.

**جدول ۴ـ۲** داده‌های تکراری روی درجه‌بندی پی‌پت ۱۰ میلی‌لیتری

| آزمون | حجم، mL | آزمون | حجم، mL | آزمون | حجم، mL |
|---|---|---|---|---|---|
| ۱ | ۹٫۹۸۸ | ۱۸ | ۹٫۹۷۵** | ۳۵ | ۹٫۹۷۶ |
| ۲ | ۹٫۹۷۳ | ۱۹ | ۹٫۹۸۰** | ۳۶ | ۹٫۹۹۰ |
| ۳ | ۹٫۹۸۶ | ۲۰ | ۹٫۹۹۴** | ۳۷ | ۹٫۹۸۸ |
| ۴ | ۹٫۹۸۰ | ۲۱ | ۹٫۹۹۲** | ۳۸ | ۹٫۹۷۱ |
| ۵ | ۹٫۹۷۵ | ۲۲ | ۹٫۹۸۴** | ۳۹ | ۹٫۹۸۶ |
| ۶ | ۹٫۹۸۲ | ۲۳ | ۹٫۹۸۱** | ۴۰ | ۹٫۹۷۸ |
| ۷ | ۹٫۹۸۶ | ۲۴ | ۹٫۹۸۷** | ۴۱ | ۹٫۹۸۶ |
| ۸ | ۹٫۹۸۲ | ۲۵ | ۹٫۹۷۸** | ۴۲ | ۹٫۹۸۲ |
| ۹ | ۹٫۹۸۱ | ۲۶ | ۹٫۹۸۳** | ۴۳ | ۹٫۹۷۷ |
| ۱۰ | ۹٫۹۹۰ | ۲۷ | ۹٫۹۸۲** | ۴۴ | ۹٫۹۷۷ |
| ۱۱ | ۹٫۹۸۰ | ۲۸ | ۹٫۹۹۱** | ۴۵ | ۹٫۹۸۶ |
| ۱۲ | ۹٫۹۸۹ | ۲۹ | ۹٫۹۸۱** | ۴۶ | ۹٫۹۷۸ |
| ۱۳ | ۹٫۹۷۸ | ۳۰ | ۹٫۹۶۹* | ۴۷ | ۹٫۹۸۳ |
| ۱۴ | ۹٫۹۷۱ | ۳۱ | ۹٫۹۸۵** | ۴۸ | ۹٫۹۸۰ |
| ۱۵ | ۹٫۹۸۲ | ۳۲ | ۹٫۹۷۷** | ۴۹ | ۹٫۹۸۳ |
| ۱۶ | ۹٫۹۸۳ | ۳۳ | ۹٫۹۷۶** | ۵۰ | ۹٫۹۷۹ |
| ۱۷ | ۹٫۹۸۸ | ۳۴ | ۹٫۹۸۳** | | |

حجم میانگین = ۹٫۹۸۲ mL

حجم میانه = ۹٫۹۸۲ mL

پهنه = ۰٫۰۲۵ mL

انحراف استاندارد = ۰٫۰۰۵۶ mL

توجه: داده‌ها به ترتیب به دست‌آمدن فهرست شده‌اند.

* مقدار مینیمم

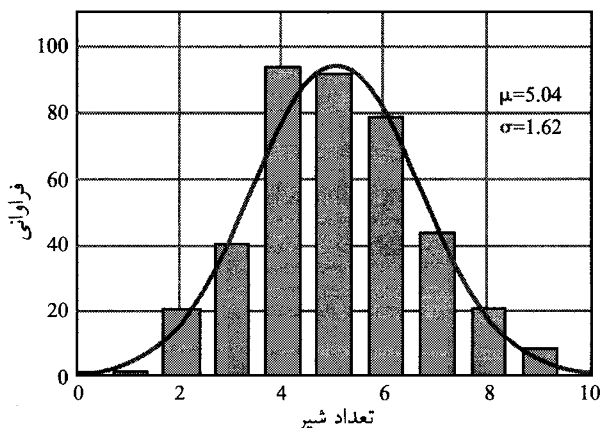
** مقدار ماکسیمم

**نکتهٔ ۴ـ۱**

**شیر یا خط: فعالیت دانشجو برای نشان‌دادن توزیع نرمال.** در صورتی که سکه‌ای ده بار به هوا بیندازید، چه تعداد شیر خواهد بود، امتحان کنید و نتایج خود را ثبت نمایید. آزمایش را تکرار کنید. آیا نتایج شما یکسان است؟ از دوستان یا همکلاسیهای خود بخواهید همین آزمایش را تکرار و نتایج را جدول‌بندی کنند. جدول زیر حاوی نتایج به دست‌آمده توسط چند کلاس از دانشجویان شیمی تجزیه طی دورهٔ از ۱۹۸۰ تا ۱۹۹۳ است.

| **تعداد شیر** | ۰ | ۱ | ۲ | ۳ | ۴ | ۵ | ۶ | ۷ | ۸ | ۹ | ۱۰ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **فراوانی** | ۱ | ۱ | ۲۰ | ۴۰ | ۹۳ | ۹۱ | ۷۸ | ۴۳ | ۲۰ | ۷ | ۱ |

نتایج خود را به داده‌های جدول اضافه کنید و یک نگارهٔ ستونی مشابهٔ آنچه که در زیر آمده است، رسم کنید. میانگین و انحراف استاندارد نتایج خود را به دست آورید و با مقادیر نشان داده‌شده در نمودار مقایسه کنید. منحنی صاف در شکل ۴ ـ الف یک منحنی نرمال برای تعدادی نامتناهی از آزمونها با میانگین و انحراف استاندارد یکسان به‌صورت داده‌هاست. توجه کنید که میانگین ۵٫۰۴ بسیار نزدیک به مقدار ۵ است که براساس قانونهای احتمال باید پیش‌بینی کنید. باافزایش تعداد آزمونها، نگارهٔ ستونی شکل منحنی صاف را به خود می‌گیرد و میانگین به پنج نزدیک می‌شود.




**شکل ۴ـالف.** نتایج آزمایش شیر یا خط توسط ۳۹۵ دانشجو در مدت ۱۳ سال

مجسم‌کردن اطلاعات در جدول ۴-۲ هنگامی ساده‌تر می‌شود که داده‌ها به گروههای توزیع فراوانی مانند جدول ۴-۳ مرتب شوند. در اینجا، تعداد داده‌های قرارگرفته در یک سری از *سلولهای* ۰٫۰۰۳ میلی‌لیتری را جدول‌بندی و درصد اندازه‌گیریهای قرارگرفته در هر سلول را محاسبه می‌کنیم. توجه کنید که ٪۲۶ داده‌ها در سلول حاوی مقدار میانگین و میانهٔ ۹٫۹۸۲ mL قرار دارند و بیش از نصف داده‌ها در درون ۰٫۰۰۴ mL ± از این میانگین قرار می‌گیرند.

توزیع فراوانی داده‌ها در جدول ۴-۳ به صورت نمودار میله‌ای یا نمودار ستونی (در شکل ۴-۵ با $A$ نشان داده شده است) رسم شده است. می‌توان تصور کرد که با افزایش تعداد اندازه‌گیریها، نمودار ستونی، مانند نمودار $B$ در شکل ۴-۵، به شکل منحنی پیوسته نزدیک خواهد شد. این منحنی یک منحنی گوسی به دست‌آمده برای مجموعه‌ای نامتناهی از داده‌هاست. داده‌ها میانگین یکسان (۹٫۹۸۲ mL)، دقت یکسان و مساحت یکسان زیر منحنی مانند نمودار ستونی دارند.

---

**نمودار ستونی یک نمودار نواری است که با نمودار $A$ در شکل ۴-۵ نشان داده شده است.**

---

تغییرات در نتایج تکراری، مانند آنهایی که در جدول ۴-۲ نشان داده شده است، از خطاهای تصادفی آشکارناپذیر منفرد کوچک بسیار زیادی که به متغیرهای کنترل‌ناپذیر در آزمایش نسبت داده می‌شوند، ناشی می‌گردند. چنین خطاهای کوچکی معمولاً تمایل دارند یکدیگر را حذف کنند و بنابراین کمترین اثر را داشته باشند. با وجود این، گاهی در یک جهت تحقق می‌یابند و خطای منفی یا مثبت بزرگی تولید می‌کنند.

**جدول ۴-۳.** توزیع فراوانی داده‌ها از جدول ۴-۲

| حجم واکنشگر | تعداد در گستره | ٪ در گستره |
|---|---|---|
| ۹٫۹۶۹ به ۹٫۹۷۱ | ۳ | ۶ |
| ۹٫۹۷۲ به ۹٫۹۷۴ | ۱ | ۲ |
| ۹٫۹۷۵ به ۹٫۹۷۷ | ۷ | ۱۴ |
| ۹٫۹۷۸ به ۹٫۹۸۰ | ۹ | ۱۸ |
| ۹٫۹۸۱ به ۹٫۹۸۳ | ۱۳ | ۲۶ |
| ۹٫۹۸۴ به ۹٫۹۸۶ | ۷ | ۱۴ |
| ۹٫۹۸۷ به ۹٫۹۸۹ | ۵ | ۱۰ |
| ۹٫۹۹۰ به ۹٫۹۹۲ | ۴ | ۸ |
| ۹٫۹۹۳ به ۹٫۹۹۵ | ۱ | ۲ |

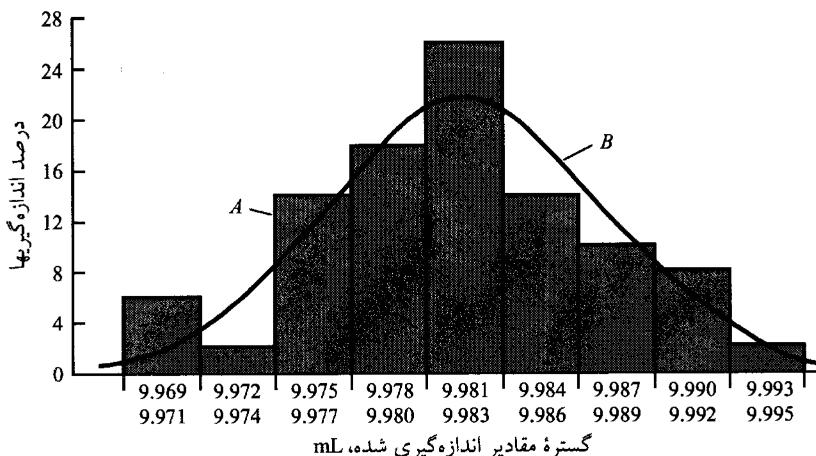
منابع عدم قطعیتهای تصادفی در درجه‌بندی یک پی‌پت عبارت‌اند از: (۱) قضاوتهای دیداری، مانند سطح آب نسبت به درجه‌بندی روی پی‌پت و سطح جیوه در دماسنج؛ (۲) تغییرات در زمان تخلیه‌شدن پی‌پت و در زاویهٔ پی‌پت هنگام تخلیه‌شدن آن؛ (۳) افت و خیزهای دما که بر حجم پی‌پت، گرانروی مایع و عملکرد ترازو تأثیر می‌گذارد؛ و (۴) تغییرات و سوقهایی که باعث تغییرات کوچکی در قرائت ترازو می‌شوند. بدون شک، منابع بسیار زیاد دیگری عدم قطعیت تصادفی نیز در این فرایند درجه‌بندی مؤثرند. بنابراین، متغیرهای کوچک و کنترل‌ناپذیر زیادی حتی بر یک فرایند ساده مانند درجه‌بندی یک پی‌پت مؤثرند. مشکل یا غیرممکن است بتوان اثر هر یک از خطاهای تصادفی ناشی از متغیرها را تعیین کرد، ولی اثر تجمعی آنها مسئول پراکندگی داده‌ها حول میانگین است.

## ۴ ج. برخورد آماری با خطای تصادفی

خطاهای تصادفی یا نامعین در نتایج یک تجزیه را می‌توان با روشهای آماری ارزیابی کرد. معمولاً، تجزیهٔ آماری داده‌های تجزیه بر این اساس استوار است که خطاهای تصادفی در یک تجزیه از یک توزیع گوسی یا نرمال، که در منحنی $B$ در شکل ۴ـ۵ نشان داده شده است، پیروی می‌کند. گاهی داده‌های تجزیه‌ای به طور جدی از رفتار گوسی منحرف می‌شود، ولی نه اکثر اوقات. بنابراین، بحث خود را عمدتاً براساس خطاهای تصادفی توزیع‌شده متمرکز می‌کنیم.

### ۴ ج ـ ۱. نمونه و جمعیت

در آمار، تعداد متناهی مشاهدات تجربی را نمونهٔ داده می‌نامند. نمونه به صورت کسر کوچکی از




**شکل ۴ـ۵.** یک نمودار ستونی ($A$) که ۵۰ نتیجهٔ در جدول ۴ـ۳ و یک منحنی گوسی ($B$) برای داده‌های با میانگین یکسان و انحراف استاندارد مانند داده‌های در نمودار ستونی را به نمایش می‌گذارد.

یک تعداد نامتناهی مشاهدات مورد عمل قرار می‌گیرد که در اصل می‌تواند در زمان نامتناهی مورد عمل قرار می‌گیرد آماردان تعداد نامتناهی نظری داده‌ها را جمعیت یا *جهان* داده‌ها می‌نامد. قوانین آماری با فرض جمعیتی از داده‌ها به‌دست آمده‌اند. این قوانین اغلب باید هنگام به‌کارگیری در مورد یک نمونهٔ کوچک به‌طور قابل توجهی تعدیل شوند، زیرا تعداد کم داده‌ها نمی‌تواند نمایندهٔ جمعیت باشد. در بحثی که در زیر می‌آید، ابتدا آمار گوسی جمعیت را بررسی می‌کنیم. سپس نشان می‌دهیم که چگونه این رابطه‌ها را می‌توان در مورد نمونه‌های کوچک داده‌ها تعدیل کرد و به‌کار برد.

---

**نمونهٔ *آماری* را با نمونهٔ *تجزیه‌ای* با هم اشتباه نکنید. چهار نمونهٔ تجزیه‌ای تجزیه‌شده در آزمایشگاه نمایندهٔ یک نمونهٔ آماری تک است. این یک همتاسازی ناگوار از اصطلاح نمونه است.**

---

## ۴ ج ـ ۲. خواص منحنی گوسی

دو منحنی گوسی که در آنها فراوانی نسبی $y$ وقوع انحرافات مختلف از میانگین به صورت تابعی از انحراف از میانگین رسم شده است، در شکل ۴ـ۶ الف آمده است. می‌توان نشان داد که چنین منحنیهایی را می‌توان با معادله‌ای که حاوی فقط دو پارامتر است، میانگین جمعیت $\mu$ و انحراف استاندارد جمعیت $\sigma$، تشریح کرد.

---

**معادله‌ای برای منحنی گوسی می‌تواند شکل زیر را داشته باشد**

$$y = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}$$

---

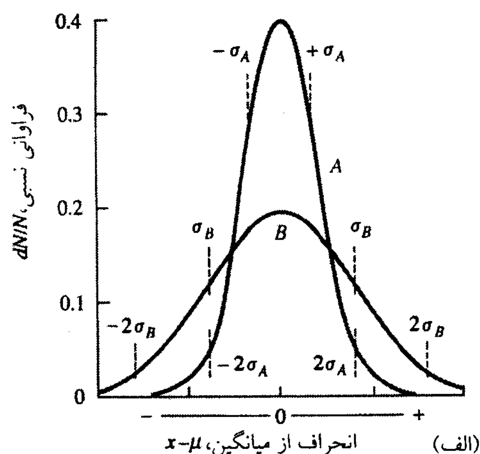
### میانگین جمعیت $\mu$ و میانگین نمونه $\bar{x}$

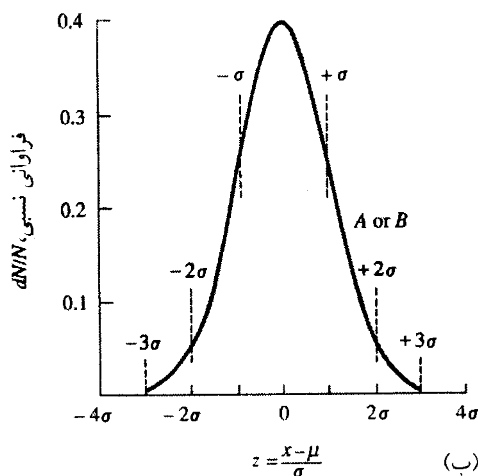
از نظر آمار مفید است بین *میانگین نمونه* و *میانگین جمعیت* تفاوت قائل شویم. اولی میانگین یک نمونهٔ محدود برداشته‌شده از جمعیتی از داده‌هاست. این میانگین با معادلهٔ ۴ـ۱ تعریف می‌شود که در آن $N$ عدد کوچکی است. در مقابل، میانگین جمعیت، میانگین واقعی برای جمعیت است. این میانگین نیز با معادلهٔ ۴ـ۱ تعریف می‌شود، با این تفاوت که $N$ به‌حدی بزرگ است که به بی‌نهایت میل می‌کند. در غیاب *خطای سیستماتیک*، میانگین جمعیت *مقدار واقعی برای کمّیت اندازه‌گیری‌شده* نیز هست.

---

**در غیاب خطای معین، $\mu$ مقدار واقعی یک کمّیت اندازه‌گیری شده است.**

---




**شکل ۴ـ۶.** منحنیهای خطای نرمال. انحراف استاندارد برای $B$ دو برابر انحراف استاندارد بـرای $A$ است، یعنی $\sigma_B = ۲\sigma_A$. (الف) محور طول انحراف از میانگین برحسب واحد اندازه‌گیری است. (ب) محور طول انحراف از میانگین برحسب واحد $\sigma$ است. بنابراین، $A$و $B$ منحنیهای یکسانی تولید می‌کنند.

برای تأکید بر تفاوت بین دو میانگین، میانگین نمونه را با نماد $\bar{x}$و میانگین جمعیت را با $\mu$نشان می‌دهند. اغلب اوقات، به‌ویژه هنگامی‌که $N$کوچک است، $\bar{x}$با $\mu$متفاوت است، زیرا یک نمونهٔ کوچک از داده‌ها دقیقاً نمایندهٔ جمعیت آن نیست. تفاوت محتمل بین $\bar{x}$و $\mu$، با افزایش تعداد اندازه‌گیریهای سازندهٔ نمونه، به‌سرعت کاهش می‌یابد؛ معمولاً، زمانی‌که $N$به ۲۰ تا ۳۰ برسد، این تفاوت ناچیز است.

هنگامی $N$ کوچک است $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$

هنگامی $N \to \infty$ $\mu = \frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}$

## انحراف استاندارد جمعیت ($\sigma$)

*انحراف استاندارد* جمعیت $\sigma$ که معیاری از دقت جمعیت داده‌هاست، با معادلهٔ زیر داده می‌شود

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} (x_i - \mu)^2}{N}} \qquad (۵\text{-}۴)$$

که در آن $N$ تعداد داده‌های تکراری سازندهٔ جمعیت است.

---

**کمّیت $(x_i - \mu)$ در معادلهٔ ۴-۵ انحراف داده‌های منفرد از میانگین جمعیت داده‌هاست؛ با معادلهٔ ۴-۲ که برای نمونه‌ای از داده‌هاست مقایسه کنید.**

---

دو منحنی در شکل ۴-۶ الف برای دو جمعیت از داده‌هاست که تنها در انحراف استاندارد خود تفاوت دارند. انحراف استاندارد برای مجموعهٔ داده‌ها که منحنی پهنتر پایین $B$ را به‌دست می‌دهد دو برابر انحراف استاندارد برای اندازه‌گیریهایی است که منحنی $A$ را به دست می‌دهد. پهنای این منحنیها معیاری از دقّت دو مجموعه از داده‌هاست. بنابراین، دقّت داده‌ها که به منحنی $A$ منجر می‌شوند دو برابر دقت داده‌هایی است که منحنی $B$ را در اختیار می‌گذارند.

نوع دیگری از منحنی خطای نرمال که در آن محور طولها اکنون یک متغیر جدید $z$ است و به‌صورت زیر تعریف می‌شود، در شکل ۴-۶ نشان داده شده است.

$$z = \frac{(x - \mu)}{\sigma} \qquad (۶\text{-}۴)$$

توجه کنید که $z$ انحراف از میانگین داده برحسب *واحدهای انحراف استاندارد* است. یعنی، هنگامی‌که $x - \mu = \sigma$، $z$ برابر یک انحراف استاندارد است؛ هنگامی‌که $x - \mu = ۲\sigma$، $z$ برابر دو انحراف استاندارد است و الی آخر. از آنجا که $z$ انحراف از میانگین برحسب واحدهای انحراف

استاندارد است، نمودار فراوانی نسبی در برابر این پارامتر یک منحنی گوسی به دست می‌دهد که تمام جمعیتهای داده‌ها را، بدون توجه به انحراف استاندارد، در اختیار می‌گذارد. بنابراین، شکل ۴ـ۶ ب منحنی خطای نرمال برای هر دو مجموعه داده‌های به‌کار رفته برای رسم منحنیهای $A$ و $B$ در شکل ۴ـ۶ الف است.

منحنی خطای نرمال چند خاصیت عمومی دارد: (۱) میانگین در نقطهٔ مرکزی فراوانی ماکسیمم قرار می‌گیرد؛ (۲) یک توزیع متقارن از انحرافات مثبت و منفی حول ماکسیمم وجود دارد؛ و (۳) یک کاهش نمایی در فراوانی با افزایش بزرگی انحرافات مشاهده می‌شود. بنابراین، عدم قطعیتهای تصادفی کوچک، در مقایسه با عدم قطعیتهای تصادفی بسیار بزرگ، اغلب بیشتر مشاهده می‌شوند.

## مساحتهای زیر منحنی گوسی

بدون توجه به پهنا، می‌توان نشان داد که ۶۸٫۳٪ مساحت زیر یک منحنی گوسی برای جمعیتی از داده‌ها در محدودهٔ یک انحراف استاندارد ($\pm ۱\sigma$) از میانگین $\mu$ قرار می‌گیرد. بنابراین، ۶۸٫۳٪ از داده‌های سازندهٔ جمعیت در درون این محدوده قرار می‌گیرد. مضافاً، تقریباً ۹۵٫۵٪ تمام داده‌ها در درون $\pm ۲\sigma$ از میانگین و ۹۹٫۷٪ در درون $\pm ۳\sigma$ قرار دارد. در شکل ۴ـ۶، خطهای شکستهٔ عمودی مساحتهای محدودشده توسط $\pm ۱\sigma$ و $\pm ۲\sigma$ را نشان می‌دهند.

به دلیل وجود این‌گونه رابطه‌های مساحت، انحراف استاندارد جمعیتی از داده‌ها یک وسیلهٔ پیش‌گویانهٔ مفید خواهد بود. مثلاً، با شانس ۶۸٫۳ در ۱۰۰ می‌توان گفت که عدم قطعیت تصادفی یک اندازه‌گیری تک بیشتر از $\pm ۱\sigma$ نیست. به همین نحو، با شانس ۹۵٫۵ در ۱۰۰، خطا کمتر از $\pm ۲\sigma$ است و الی آخر.

### ۴ ج ـ ۳. انحراف استاندارد نمونه به عنوان معیاری از دقت

هنگامی‌که بخواهیم معادلهٔ ۴ـ۵ را در نمونهٔ کوچکی از داده‌ها به‌کار بریم باید آن‌را تعدیل نماییم. بنابراین، *انحراف استاندارد* نمونه $s$ با معادلهٔ زیر داده می‌شود

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N-1}} \qquad (۴-۷)$$

توجه کنید که معادلهٔ ۴ـ۷ با معادلهٔ ۴ـ۵ دو تفاوت دارد. اول، میانگین نمونه، $\bar{x}$، در صورت کسر معادلهٔ ۴ـ۷ به جای میانگین جمعیت $\mu$ ظاهر می‌شود. دوم، $N$ در معادلهٔ ۴ـ۵ با *تعداد درجات آزادی* ($N-۱$) جایگزین می‌شود. در صورتی که این جایگزینی را به‌کار بریم، $s$ محاسبه‌شده

به طور متوسط کمتر از انحراف استاندارد واقعی $\sigma$ خواهد بود؛ یعنی $s$ یک بایاس منفی خواهد داشت (شکل ۴-۲ را ببینید).

---

**معادلهٔ ۴-۷ برای مجموعه‌های کوچکی از داده‌ها به‌کار گرفته می‌شود. این معادله می‌گوید «انحرافات از میانگین را پیدا کنید، به توان دو برسانید، آنها را جمع کنید، مجموع را بر ۱ − $N$ تقسیم نمایید و جذر بگیرید». کمّیت ۱ − $N$ را *تعداد درجات آزادی* می‌نامند. تعداد زیادی از ماشینهای حساب علمی تابع انحراف استاندارد تو کار دارند.**

---

## رابطهٔ دیگری برای انحراف استاندارد نمونه

برای تعیین $s$ با ماشین‌حسابی که کلید انحراف استاندارد ندارد، نوآرایی زیر از معادلهٔ ۴-۷ جهت کاربرد ساده‌تر است:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^{N} x_i\right)^2}{N}}{N-1}} \qquad (۴\text{-}۸)$$

**نکته ۴-۲**

**معنی تعداد درجات آزادی**

تعداد درجات آزادی تعداد داده‌های *مستقلی* را نشان می‌دهد که در محاسبهٔ یک انحراف استاندارد وارد می‌شوند. بنابراین، هنگامی‌که $\mu$ نامعلوم باشد، دو کمّیت باید از مجموعه‌ای از داده‌های تکراری استخراج شوند: $\bar{x}$ و $s$. یک درجهٔ آزادی برای محاسبهٔ $\bar{x}$ به‌کار برده می‌شود، زیرا با نگه‌داشتن علامت آنها، مجموع انحرافات منفرد باید صفر شود. بنابراین، هنگامی‌که ۱ − $N$ انحراف محاسبه شده است، انحراف نهایی معلوم است. در نتیجه، تنها ۱ − $N$ انحراف معیاری *مستقل* از دقت مجموعه در اختیار می‌گذارد. عدم استفاده از ۱ − $N$ در محاسبهٔ انحراف استاندارد برای نمونه‌های کوچک، به مقادیری در $s$ منجر می‌شود که به طور متوسط کوچکتر از انحراف استاندارد واقعی $\sigma$ هستند.

**مثال ۴-۲**

نتایج زیر در تجزیهٔ تکراری یک نمونهٔ خون برای محتوای سرب آن به دست آمد: ۷۵۲ر۰، ۷۵۶ر۰، ۷۵۲ر۰، ۷۵۱ر۰ و ۷۶۰ر۰ ppm Pb میانگین و انحراف استاندارد این مجموعه از داده‌ها را محاسبه کنید.

برای استفاده از معادلهٔ ۴ـ۸، $\Sigma x_i^2$ و $(\Sigma x_i)^2/N$ را محاسبه می‌کنیم.

| نمونه | $x_i$ | $x_i^2$ |
|---|---|---|
| ۱ | ۰٫۷۵۲ | ۰٫۵۶۵۵۰۴ |
| ۲ | ۰٫۷۵۶ | ۰٫۵۷۱۵۳۶ |
| ۳ | ۰٫۷۵۲ | ۰٫۵۶۵۵۰۴ |
| ۴ | ۰٫۷۵۱ | ۰٫۵۶۴۰۰۱ |
| ۵ | ۰٫۷۶۰ | ۰٫۵۷۷۶۰۰ |
| | $\Sigma x_i =$ ۳٫۷۷۱ | $\Sigma x_i^2 =$ ۲٫۸۴۴۱۴۵ |
| | $\bar{x} =$ ۳٫۷۷۱/۵ = ۰٫۷۵۴۲ ≈ ۰٫۷۵۴ | |

$$\frac{(\Sigma x_i)^2}{N} = \frac{(۳٫۷۷۱)^2}{۵} = ۲٫۸۴۴۰۸۸۲$$

با جایگزینی در معادلهٔ ۴ـ۸ خواهیم داشت

$$s = \sqrt{\frac{۲٫۸۴۴۱۴۵ - ۲٫۸۴۴۰۸۸۲}{۵ - ۱}} = \sqrt{\frac{۰٫۰۰۰۰۵۶۸}{۴}} \approx ۰٫۰۰۴$$

**به معادلهٔ ۴ـ۲ که $(\Sigma x_i)^2$ و $\Sigma x_i^2$ از نظر عددی کاملاً متفاوت‌اند توجه کنید.**

در مثال ۴ـ۲ توجه کنید که تفاوت بین $\Sigma x_i^2$ و $(\Sigma x_i)^2$ بسیار کوچک است. در صورتی که این اعداد را قبل از کسرکردن گرد کنیم، خطای جدی در مقدار محاسبه‌شدهٔ $s$ ظاهر می‌شود. به منظور جلوگیری از این منبع خطا، هیچ‌گاه *یک محاسبهٔ انحراف استاندارد را تا انتهای عمل گرد نکنید.* مضافاً، به دلیل مشابهی، هیچ‌گاه از معادلهٔ ۴ـ۸ برای محاسبهٔ انحراف استاندارد اعداد حاوی پنج یا بیشتر رقم استفاده نکنید. در عوض از معادلهٔ ۴ـ۷ استفاده کنید.* همچنین توجه کنید که ماشینهای حساب دستی و رایانه‌های کوچک با تابع انحراف استاندارد، معمولاً نوعی از معادلهٔ ۴ـ۸ را به‌کار می‌گیرند. بنابراین هنگامی که از این وسایل برای محاسبهٔ انحراف استاندارد داده‌هایی با پنج یا بیشتر رقم با معنی استفاده شود، خطاهای بزرگی در $s$ مورد انتظار است.

* در اکثر موارد، دو یا سه رقم اول در مجموعهٔ داده‌ها با یکدیگر یکسان است. به جای استفاده از معادلهٔ ۴ـ۷، این ارقام مساوی را می‌توان حذف کرد و ارقام باقیمانده را با معادلهٔ ۴ـ۸ به‌کار برد. مثلاً، انحراف استاندارد برای داده‌ها در مثال ۴ـ۲ می‌تواند براساس ۵۲ر۰، ۵۶ر۰، ۵۲ر۰ و الی آخر، یا حتی ۵۲، ۵۶، ۵۲ و الی آخر استوار باشد.

**هر زمان دو عدد بزرگ تقریباً مساوی را از یکدیگر کسر کنیم، تفاوت معمولاً عدم قطعیت نسبتاً بزرگی خواهد داشت.**

**هنگامی که $N \to \infty$، $\bar{x} \to \mu$ و $s \to \sigma$.**

همیشه باید به خاطر داشته باشید که هنگام انجام محاسبات آماری، به علت عدم قطعیت در $\bar{x}$، انحراف استاندارد نمونه ممکن است تفاوت قابل توجهی با انحراف استاندارد جمعیت داشته باشد.

## خطای استاندارد یک میانگین

ارقام توزیع درصد ذکرشده در بالا به خطای محتمل برای یک اندازه‌گیری تک اشاره دارند. در صورتی که یک سری از نمونه‌های تکراری، هریک حاوی $N$ داده به‌طور تصادفی از جمعیت داده‌ها برداشته شود، میانگین هر مجموعه با افزایش $N$، پراکندگی کمتر و کمتری نشان خواهد داد. انحراف استاندارد هر میانگین را *خطای استاندارد* می‌نامند و میانگین را با نماد $\sigma_m$ مشخص می‌سازند. می‌توان نشان داد که خطای استاندارد تناسب معکوس با ریشهٔ دوم تعداد $N$ دادهٔ به‌کار رفته برای محاسبهٔ میانگین دارد:

$$\boxed{\sigma_m = \sigma/\sqrt{N}} \qquad (۹\text{-}۴)$$

## ۴ ج ـ ۴. اعتمادپذیری $s$ به‌عنوان معیاری از دقّت

اکثر آزمونهای آماری که در فصل ۴ شرح دادیم براساس انحرافات استاندارد نمونه استوارند و احتمال صحیح‌بودن نتایج این آزمونها، با بزرگترشدن اعتمادپذیری $s$، بهبود می‌یابد. عدم قطعیت در مقدار محاسبه‌شدهٔ $s$، با افزایش $N$ در معادلهٔ ۴ـ۸، کاهش می‌یابد. هنگامی‌که $N$ بزرگتر از تقریباً ۲۰ باشد، برای تمام اهداف عملی می‌توان فرض کرد که $s$ و $\sigma$ تقریباً برابرند. مثلاً، در صورتی که ۵۰ اندازه‌گیری در جدول ۴ـ۲ را به ۱۰ زیرگروه پنج‌تایی تقسیم کنیم، با اینکه متوسط مقادیر محاسبه‌شده $s$ متوسط کل مجموعه است (۰٫۰۰۵۶ mL)، مقدار $s$ به طور قابل ملاحظه‌ای از یک زیرگروه به زیرگروه دیگر تغییر می‌کند (۰٫۰۰۲۳ تا ۰٫۰۰۷۹ mL). در مقابل، مقادیر محاسبه‌شده $s$ برای دو زیر مجموعهٔ ۲۵ تایی تقریباً یکی است (۰٫۰۰۵۴ و ۰٫۰۰۵۸ mL).

بهبود سریع در اعتمادپذیری $s$ با افزایش در $N$ این امکان را به وجود می‌آورد تا هنگامی‌که روش اندازه‌گیری بسیار وقتگیر نیست و هنگامی که منبع کافی از نمونه موجود است، تقریب

خوبی از $\sigma$ به دست آوریم. مثلاً، در صورتی که در نظر است pH تعداد زیادی محلول طی یک بررسی اندازه‌گیری شود، مفید است $s$ را در یک سری آزمایش مقدماتی ارزیابی کنیم. این اندازه‌گیری سریع است و تنها به این نیاز دارد که یک زوج الکترود تمیز و خشک را در محلول آزمون فرو بریم و pH را از مقیاس یا صفحهٔ نمایش بخوانیم. برای اندازه‌گیری $s$، ۲۰ تا ۳۰ حجم از یک محلول بافر یا pH تثبیت‌شده را می‌توان به وسیلهٔ تمام مراحل روش کاری که دقیقاً باید دنبال کنیم، اندازه گرفت. معمولاً، می‌توان فرض کرد که خطای تصادفی در این آزمون برابر خطای در اندازه‌گیریهای بعدی است. مقدار $s$ محاسبه‌شده از معادلهٔ ۴ـ۵ تخمین خوبی از $\sigma$ نظری است.

---

**چالش:** نشان دهید که این بیانات صحیح‌اند.
هنگامی که $N > ۲۰$، $s \cong \sigma$.

---

## ادغام داده‌ها برای بهبود اعتمادپذیری $s$

برای تجزیه‌هایی که وقتگیرند، روش بالا به‌ندرت عملی است. در چنین موردی، داده‌های از یک سری نمونه‌های یکسان انباشته‌شده در زمان را اغلب می‌توان ادغام کرد تا تخمین از $s$ که برتر از مقدار آن برای هر زیرمجموعهٔ منفرد است، به دست آید. مجدداً، باید منابع یکسانی از خطای تصادفی در تمام اندازه‌گیریها فرض کنیم. این فرض معمولاً هنگامی معتبر است که نمونه‌ها ترکیب مشابهی داشته باشند و به روش دقیقاً یکسانی مورد تجزیه قرار گیرند.

برای به دست‌آوردن تخمین ادغام‌شده‌ای از انحراف استاندارد، $s_{\text{ادغام‌شده}}$، انحرافات از میانگین برای هر زیرمجموعه مجذور می‌شوند؛ سپس مجذور تمام زیرمجموعه‌ها جمع و بر تعداد مناسب درجات آزادی تقسیم می‌شوند. $s$ ادغام‌شده با استخراج ریشهٔ دوم خارج قسمت به‌دست می‌آید. یک درجهٔ آزادی برای هر زیرمجموعه تلف می‌شود.بنابراین، تعداد درجات آزادی برای $s$ ادغام‌شده برابر است با تعداد کل اندازه‌گیریها منهای تعداد زیرمجموعه‌ها. این نوع محاسبه در مثال ۴ـ۳ نشان داده شده است.

### مثال ۴ـ۳

جیوه در نمونه‌های هفت ماهی گرفته‌شده از خلیج چساپیک با روشی مبتنی بر جذب تابش توسط جیوهٔ عنصری گازی تعیین شد (نکتهٔ ۲۴ـ۱ را ببینید). تخمین ادغام‌شده‌ای از انحراف استاندارد برای روش، مبتنی بر سه ستون اول داده‌ها محاسبه کنید:

| نمونه | تعدادنمونه‌های اندازه‌گیری‌شده | محتوی Hg ، ppm | میانگین، ppm Hg | مجموع مجذورات انحرافات از میانگین |
|---|---|---|---|---|
| ۱ | ۳ | ۱٫۸۰، ۱٫۵۸، ۱٫۶۴ | ۱٫۶۷۳ | ۰٫۰۲۵۸ |
| ۲ | ۴ | ۰٫۹۶، ۰٫۹۸، ۱٫۰۲، ۱٫۱۰ | ۱٫۰۱۵ | ۰٫۰۱۱۵ |
| ۳ | ۲ | ۳٫۱۳، ۳٫۳۵ | ۳٫۲۴۰ | ۰٫۰۲۴۲ |
| ۴ | ۶ | ۲٫۰۶، ۱٫۹۳، ۲٫۱۲، ۲٫۱۶، ۱٫۸۹، ۱٫۹۵ | ۲٫۰۱۸ | ۰٫۰۶۱۱ |
| ۵ | ۴ | ۰٫۵۷، ۰٫۵۸، ۰٫۶۴، ۰٫۴۹ | ۰٫۵۷۰ | ۰٫۰۱۱۴ |
| ۶ | ۵ | ۲٫۳۵، ۲٫۴۴، ۲٫۷۰، ۲٫۴۸، ۲٫۴۴ | ۲٫۴۸۲ | ۰٫۰۶۸۵ |
| ۷ | ۴ | ۱٫۱۱، ۱٫۱۵، ۱٫۲۲، ۱٫۰۴ | ۱٫۱۳۰ | ۰٫۰۱۷۰ |
| | | | مجموع مجذورات = | ۰٫۲۱۹۶ |
| تعداد اندازه‌گیریها = ۲۸ | | | | |

مقادیر در دو ستون آخر برای نمونهٔ ۱ به صورت زیر محاسبه شد:

| $x_i$ | $\lvert x_i - \bar{x} \rvert$ | $(x_i - \bar{x})^2$ |
|---|---|---|
| ۱٫۸۰ | ۰٫۱۲۷ | ۰٫۰۱۶۱ |
| ۱٫۵۸ | ۰٫۰۹۳ | ۰٫۰۰۸۶ |
| ۱٫۶۴ | ۰٫۰۳۳ | ۰٫۰۰۱۱ |
| ۵٫۰۲ | مجموع مجذورات = | ۰٫۰۲۵۸ |

$$\bar{x} = \frac{۵٫۰۲}{۳} = ۱٫۶۷۳$$

سایر داده‌های ستونهای ۴ و ۵ به همین طریق به دست آمد. بنابراین،

$$s_{\text{ادغام‌شده}} = \sqrt{\frac{۰٫۰۲۵۸ + ۰٫۰۱۱۵ + ۰٫۰۲۴۲ + ۰٫۰۶۱۱ + ۰٫۰۱۱۴ + ۰٫۰۶۸۵ + ۰٫۰۱۷۰}{۲۸ - ۷}}$$

$$= ۰٫۱۰ \text{ ppm Hg}$$

توجه کنید که یک درجهٔ آزادی برای هر یک از هفت نمونه تلف شده است. با وجود این، از آنجاکه بیش از ۲۰ درجهٔ آزادی باقی می‌ماند، مقدار محاسبه‌شدهٔ $s$ تقریب خوبی از $\sigma$ است؛ یعنی $s \to \sigma = ۰٫۱۰$ ppm Hg.

**نکتهٔ ۴ـ۳**

**معادله برای محاسبهٔ انحرافات استاندارد ادغام‌شده**

معادله برای محاسبهٔ یک انحراف استاندارد ادغام‌شده از چند مجموعه داده‌ها شکل زیر را به خود می‌گیرد

$$s_{\text{ادغام‌شده}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N_1}(x_i - \bar{x}_1)^2 + \sum_{j=1}^{N_2}(x_j - \bar{x}_2)^2 + \sum_{k=1}^{N_3}(x_k - \bar{x}_3)^2 + \dots}{N_1 + N_2 + N_3 + \dots - N_s}}$$

که در آن $N_1$ تعداد داده‌ها در مجموعهٔ ۱، $N_2$ تعداد داده‌ها در مجموعهٔ ۲ و الی آخر است. $N_s$ عبارت تعداد مجموعه داده‌هاست که ادغام شده‌اند.

## ۴ ج ـ ۵. اصطلاحات دیگر برای بیان دقت نمونه‌های داده‌ها

معمولاً انحراف استاندارد نمونه را به عنوان معیاری از دقت داده‌ها گزارش می‌کنیم. با وجود این، با سه اصطلاح دیگر اغلب سر و کار داریم.

### واریانس ($s^2$)

واریانس مجذور در انحراف استاندارد است:

$$s^2 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N}(x_i - \bar{x})^2}{N - 1}} \qquad (۴ـ۱۰)$$

توجه کنید که واحد انحراف استاندارد و داده‌ها یکی است، در حالی‌که واریانس واحد مجذورشدهٔ داده‌ها را دارد. افرادی که با کارهای علمی سروکار دارند، بیشتر انحراف استاندارد را به جای واریانس به عنوان معیاری از دقت به‌کار می‌برند. در صورتی‌که دقت اندازه‌گیری با خود اندازه‌گیری واحد یکسانی داشته باشد، آسانتر می‌توان این دو را به یکدیگر ربط داد. مزیت استفاده از واریانس این است که به طوری‌که بعداً در این فصل خواهیم دید، واریانسها جمع‌پذیرند.

### انحراف استاندارد نسبی (RSD) و ضریب واریانس (CV)

اغلب انحرافات استاندارد را به جای عبارتهای مطلق، به‌صورت نسبی بیان می‌کنیم. انحراف استاندارد نسبی را با تقسیم‌کردن انحراف استاندارد بر میانگین مجموعهٔ داده‌ها محاسبه می‌کنیم.

انحراف استاندارد نسبی اغلب بر حسب قسمت در هزار (ppt) یا درصد توسط ضرب‌کردن این نسبت در ppt ۱۰۰۰ یا در ٪۱۰۰ بیان می‌شود. مثلاً

$$\text{RSD} = (s / \bar{x}) \times ۱۰۰۰ \text{ ppt}$$

انحراف استاندارد نسبی ضرب در ٪۱۰۰ را ضریب تغییر (CV) می‌نامند.

$$\text{CV} = (s / \bar{x}) \times ۱۰۰\% \qquad (۱۱\text{-}۴)$$

**ضریب تغییر درصد انحراف استاندارد نسبی است.**

انحرافات استاندارد نسبی اغلب تصویر روشنتری از کیفیت داده‌ها در مقایسهٔ با انحرافات استاندارد مطلق به‌دست می‌دهند. به‌عنوان یک مثال، فرض کنید که نمونه‌ای حاوی حدود ۵۰ mg مس و انحراف استاندارد یک تعیین مس ۲ mg باشد. CV برای این نمونه ٪۴ است. برای نمونهٔ حاوی تنها ۱۰ mg، CV برابر ٪۲۰ است.

### پهنه یا گستره ($w$)

پهنه یاگستره اصطلاح دیگری است که گاهی برای توصیف دقت مجموعه‌ای از نتایج تکراری به کاربرده می‌شود. گستره عبارت است از تفاوت بین بزرگترین و کوچکترین مقدار در مجموعه. بنابراین، گسترهٔ داده‌ها در شکل ۴-۱ برابر ۰٫۹ ppm Fe است. انحرافات استاندارد برای مجموعه‌های کوچک داده‌ها را می‌توان به‌سرعت با ضرب‌کردن گستره در ضریب $k$ تخمین زد. یعنی،

$$s = kw \qquad (۱۲\text{-}۴)$$

مقادیر $k$ در جدول ۴-۴ داده شده است.

**قبل از اختراع ماشین حساب علمی دستی در سالهای ۱۹۶۰، محاسبهٔ انحراف استاندارد برای مجموعه‌ای از داده‌ها تمرینی خسته‌کننده و وقتگیر بود و اغلب تحت تأثیر خطای ریاضی قرار داشت. به این دلیل، دانشوران اغلب، با اینکه انحراف استاندارد به‌دست‌آمده کمتر اعتمادپذیر بود، از معادلهٔ ۴-۱۲ و جدول ۴-۴ استفاده می‌کردند. با اختراع رایانه‌های علمی، معادلهٔ ۴-۱۲ تا حدی کهنه شده است.**

**جدول ۴ـ۴** ضریبها برای تخمین‌زدن انحراف استاندارد از گستره

| $N$ | $k$ |
|---|---|
| ۲ | ۰٫۸۹ |
| ۳ | ۰٫۵۹ |
| ۴ | ۰٫۴۹ |
| ۵ | ۰٫۴۳ |
| ۶ | ۰٫۳۹ |
| ۷ | ۰٫۳۷ |
| ۸ | ۰٫۳۵ |
| ۹ | ۰٫۳۴ |
| ۱۰ | ۰٫۳۲ |

**مثال ۴ـ۴**

برای مجموعهٔ داده‌ها در مثال ۴ـ۲، عبارتهای زیر را محاسبه کنید: (الف) واریانس؛ (ب) انحراف استاندارد نسبی برحسب قسمت در هزار؛ (ج) ضریب تغییر؛ (د) گستره؛ و (هـ) تخمینی از انحراف استاندارد از گستره.

با توجه به مثال ۴ـ۲ داریم

$$s = ۰٫۰۰۳۸ \quad \text{و} \quad \bar{x} = ۰٫۷۵۴$$

(الف)
$$s^{۲} = (۰٫۰۰۳۸)^{۲} = ۱٫۴ \times ۱۰^{-۵}$$

(ب)
$$\mathrm{RSD} = \frac{۰٫۰۰۳۸}{۰٫۷۵۴} \times ۱۰۰۰ \text{ ppt} = ۵٫۰ \text{ ppt}$$

(ج)
$$\mathrm{CV} = \frac{۰٫۰۰۳۸}{۰٫۷۵۴} \times ۱۰۰\% = ۰٫۵۰\%$$

(د)
$$w = ۰٫۷۶۰ - ۰٫۷۵۱ = ۰٫۰۰۹$$

(هـ)
$$s = kw = ۰٫۴۳ \times ۰٫۰۰۹ = ۰٫۰۰۳۹ \approx ۰٫۰۰۴$$

## ۴ د. انحراف استاندارد نتایج محاسبه‌شده

اغلب به این نیاز داریم که انحراف استاندارد نتیجه‌ای را که از دو یا چند دادهٔ تجربی محاسبه‌شده است و هر یک از آنها انحراف استاندارد نمونهٔ معلومی دارد، تخمین بزنیم. روشی که چنین

تخمینی انجام می‌شود، به نوع حساب به‌کار رفته بستگی دارد.

## ۴ د ـ ۱. انحراف استاندارد جمع و تفریق

مجموع‌یابی زیر را درنظر بگیرید:

$$\begin{array}{ll} +۰٫۵۰ & (\pm ۰٫۰۲) \\ +۴٫۱۰ & (\pm ۰٫۰۳) \\ -۱٫۹۷ & (\pm ۰٫۰۵) \\ \hline -۲٫۶۳ & \end{array}$$

که اعداد داخل پرانتزها انحرافات استاندارد مطلق‌اند. در صورتی‌که برحسب اتفاق انحرافات استاندارد منفرد علامت یکسانی داشته باشند، انحراف استاندارد مجموع می‌تواند به بزرگی $+۰٫۱۰ = ۰٫۰۵ + ۰٫۰۳ + ۰٫۰۲+$ یا $۰٫۱۰- = ۰٫۰۵ - ۰٫۰۳ - ۰٫۰۲-$ برسد. از طرف دیگر، ممکن است سه انحراف استاندارد بتوانند ترکیب شوند و یک مقدار انباشتهٔ برابر صفر به دست دهند:

$۰ = ۰٫۰۵ - ۰٫۰۳ + ۰٫۰۲+$ یا $۰ = ۰٫۰۵ + ۰٫۰۳ - ۰٫۰۲-$ با وجود این، با احتمال بیشتر، انحراف استاندارد مجموع بین $۰٫۱۰+$ و $۰٫۱۰-$ قرار خواهد گرفت. با توجه به نظریهٔ آماری می‌توان نشان داد که واریانسهای جمع یا تفریق را می‌توان با جمع‌کردن واریانسهای منفرد به‌دست آورد. بنابراین، محتملترین مقدار برای انحراف استاندارد یک جمع یا تفریق را می‌توان با گرفتن جذر از مجموع مجذورات انحرافات استاندارد مطلق منفرد به دست آورد. بنابراین، برای محاسبه

$$y = a(\pm s_a) + b(\pm s_b) - c(\pm s_c)$$

انحراف استاندارد نتایج $s_y$ با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\boxed{s_y = \sqrt{s_a^2 + s_b^2 + s_c^2}} \qquad (۱۳\text{-}۴)$$

که در آن $s_a$، $s_b$، $s_c$ انحرافات استاندارد سه عبارت سازندهٔ نتیجه است. با جایگزینی انحراف استاندارد از مثال خواهیم داشت

$$s_y = \sqrt{(\pm ۰٫۰۲)^۲ + (\pm ۰٫۰۳)^۲ + (\pm ۰٫۰۵)^۲} = \pm ۰٫۰۶$$

و جمع باید به صورت $(\pm ۰٫۰۶)$ ۲٫۶۳ گزارش شود.

---

**واریانس جمع یا تفریق برابر است با مجموع واریانس اعدادی که آن جمع یا تفریق را می‌سازند.**

**برای جمع یا تفریق، *انحراف استاندارد مطلق جواب* برابر است با جذر مجموع مجذورات انحرافات استاندارد مطلق اعداد به‌کار رفته برای محاسبهٔ جمع یا تفریق.**

---

### ۴ د ـ ۲. انحراف استاندارد حاصلضرب و خارج قسمت

محاسبهٔ زیر را که در آن اعداد در پرانتزها مجدداً انحرافات استاندارد مطلق‌اند درنظر بگیرید:

$$\frac{۴٫۱۰(\pm ۰٫۰۲) \times ۰٫۰۰۵۰(\pm ۰٫۰۰۰۱)}{۱٫۹۷(\pm ۰٫۰۴)} = ۰٫۰۱۰۴۰۶ \; (\pm \; ?)$$

در این حالت، انحراف استاندارد دو عدد در محاسبه بزرگتر از خود نتیجه است. واضح است که برای ضرب و تقسیم به روش دیگری نیاز داریم. انحراف استاندارد نسبی حاصلضرب یا خارج قسمت توسط *انحرافات استاندارد نسبی* اعدادی که نتیجهٔ محاسبه‌شده را تشکیل می‌دهند، تعیین می‌شود. مثلاً، در مورد

$$y = \frac{a \times b}{c} \tag{۱۴-۴}$$

انحراف استاندارد نسبی $s_y/y$ نتیجه را با جمع‌کردن مجذور انحرافات استاندارد نسبی $a$، $b$، $c$ و استخراج ریشهٔ دوم مجموع به دست می‌آوریم:

$$\boxed{\frac{s_y}{y} = \left(\frac{s_a}{a}\right)^2 + \left(\frac{s_b}{b}\right)^2 + \left(\frac{s_c}{c}\right)^2} \tag{۱۵-۴}$$

با به‌کارگیری این معادله در مثال عددی خواهیم داشت

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\frac{\pm ۰٫۰۲}{۴٫۱۰}\right)^۲ + \left(\frac{\pm ۰٫۰۰۰۱}{۰٫۰۰۵}\right)^۲ + \left(\frac{\pm ۰٫۰۴}{۱٫۹۷}\right)^۲}$$

$$= \sqrt{(۰٫۰۰۴۸)^۲ + (۰٫۰۲۰۰)^۲ + (۰٫۰۲۰۳)^۲} = \pm ۰٫۰۲۸۹$$

---

**برای ضرب یا تقسیم، *انحراف استاندارد نسبی جواب* برابر است با جذر مجموع مجذور *انحرافات استاندارد نسبی* اعدادی که ضرب یا تقسیم شده‌اند.**

---

برای تکمیل محاسبه، باید انحراف استاندارد مطلق نتیجه را پیدا کنیم.

$$s_y = y \times (\pm ۰٫۰۲۸۹) = ۰٫۰۱۰۴ \times (\pm ۰٫۰۲۸۹) = \pm ۰٫۰۰۰۳۰۱$$

و می‌توانیم جواب و عدم قطعیت آن‌را به صورت (۰٫۰۰۰۳±) ۰٫۰۱۰۴ بنویسیم.

محاسبهٔ انحراف استاندارد نتیجه برای محاسبه‌ای پیچیده‌تر در مثال ۴ـ۵ نشان داده شده است.

---

**برای پیداکردن انحراف استاندارد مطلق در حاصلضرب یا خارج قسمت، ابتدا انحراف استاندارد نسبی در نتیجه را پیدا کنید و سپس آن را در نتیجه ضرب کنید.**

---

**مثال ۴ـ۵**

انحراف استاندارد نتایج زیر را محاسبه کنید

$$\frac{[۱۴٫۳ (\pm ۰٫۲) - ۱۱٫۶ (\pm ۰٫۲)] \times ۰٫۰۵۰ (\pm ۰٫۰۰۱)}{[۸۲۰ (\pm ۱۰) + ۱۰۳۰ (\pm ۵)] \times ۴۲٫۳ (\pm ۰٫۴)} = ۱٫۷۲۵ \ (\pm ?) \times ۱۰^{-۶}$$

ابتدا باید انحراف استاندارد جمع و تفریق را محاسبه کنیم. برای تفریق در صورت کسر،

$$s_a = \sqrt{(\pm ۰٫۲)^۲ + (\pm ۰٫۲)^۲} = \pm ۰٫۲۸۳$$

و برای جمع در مخرج کسر

$$s_b = \sqrt{(\pm ۱۰)^۲ + (\pm ۵)^۲} = ۱۱٫۲$$

سپس می‌توان معادله را به صورت زیر نوشت

$$\frac{۲٫۷ (\pm ۰٫۲۸۳) \times ۰٫۰۵۰ (\pm ۰٫۰۰۱)}{۱۸۵۰ (\pm ۱۱٫۲) \times ۴۲٫۳ (\pm ۰٫۴)} = ۱٫۷۲۵ \times ۱۰^{-۶}$$

اکنون معادله حاوی تنها حاصلضرب و خارج قسمت است و می‌توان از معادلهٔ ۴ـ۱۵ استفاده کرد. بنابراین

$$\frac{s_y}{y} = \sqrt{\left(\pm \frac{۰٫۲۸۳}{۲٫۷}\right)^۲ + \left(\pm \frac{۰٫۰۰۱}{۰٫۰۵۰}\right)^۲ + \left(\pm \frac{۱۱٫۲}{۱۸۵۰}\right)^۲ + \left(\pm \frac{۰٫۴}{۴۲٫۳}\right)^۲} = ۰٫۱۰۷$$

برای به دست آوردن انحراف استاندارد مطلق می‌توان نوشت

$$s_y = y \times ۰ر۱۰۷ = ۱ر۷۲۵ \times ۱۰^{-۶} \times (\pm ۰ر۱۰۷) = \pm ۰ر۱۸۵ \times ۱۰^{-۶}$$

و جواب را به $۱ر۷ (\pm ۰ر۲) \times ۱۰^{-۶}$ گرد می‌کنیم.

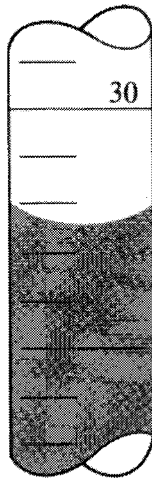
## ۴ هـ روشها برای گزارش داده‌های تجزیه‌ای

نتیجهٔ عددی بی‌ارزش است مگر اینکه چیزی دربارهٔ صحّت آن بدانیم. بنابراین، همیشه لازم است اعتمادپذیری داده‌ها را نشان دهیم. یکی از بهترین روشهای نشان‌دادن اعتمادپذیری این است که حد اطمینان در ٪۹۰ یا ٪۹۵ درجهٔ اطمینان را که در بخش ۵ ب ـ ۲ شرح داده‌ایم، به دست دهیم. روش دیگر این است که انحراف استاندارد مطلق یا ضریب تغییر داده‌ها را گزارش کنیم. در این حالت، ایدهٔ خوبی است که تعداد داده‌های به‌کار رفته برای به دست‌آوردن انحراف استاندارد را طوری گزارش کنیم که استفاده کننده از داده‌ها ایده‌ای از اعتمادپذیری محتمل $s$ داشته باشد. یک شناساگر کمتر رضایت‌بخش ولی متداولتر از کیفیت داده‌ها *قرارداد رقم بامعنی است*.

### ۴ هـ ـ ۱. قرارداد رقم بامعنی

یک روش ساده برای نشان‌دادن عدم قطعیت محتمل همراه با یک اندازه‌گیری تجربی این است که نتیجه را طوری گرد کنیم که تنها حاوی *ارقام بامعنی باشد*. طبق تعریف، ارقام بامعنی در یک عدد عبارت‌اند از تمام ارقام حتمی *و اولین رقم غیرحتمی*. مثلاً، هنگامی‌که بورت ۵۰ میلی‌لیتری نشان داده شده در شکل ۴ـ۷ را می‌خوانید، می‌توانید بگویید که سطح مایع بزرگتر از ۳۰ر۲ mL و کوچکتر از ۳۰ر۳ mL است. همچنین می‌توانید موقعیت مایع بین درجه‌بندیها را تا حدود ۰ر۰۲ mL ± تخمین بزنید. بنابراین، با استفاده از قرارداد رقم بامعنی، باید حجم تحویل داده شده را به صورت ۳۰ر۲۴ mL گزارش کنید که چهار رقم بامعنی است. در این مثال، اولین سه رقم حتمی‌اند و آخرین رقم (۴) غیرحتمی است.

یک صفر، بسته به مکان آن در یک عدد، می‌تواند یا نمی‌تواند بامعنی باشد. صفری که بین ارقام دیگر قرار گرفته است همیشه بامعنی است (مانند ۳۰ر۲۴)، زیرا مستقیماً و با قطعیت از مقیاس و یا قرائت دستگاه خوانده می‌شود. اگر ۳۰ر۲۴ mL را به‌صورت ۰ر۰۳۰۲۴ L بنویسیم، تعداد رقم بامعنی یکسان است. تنها وظیفهٔ صفر قبل از ۳ این است که مکان ممیز را نشان دهد، لذا بی‌معنی است. صفر پایانه‌ای یا نهایی می‌تواند یا نمی‌تواند بامعنی باشد. مثلاً، در صورتی‌که حجم یک بشر به صورت ۲ر۰ L بیان شود، وجود صفر می‌رساند که حجم تا چند دهم لیتر معلوم است. بنابراین، هم ۲ و هم صفر ارقام بامعنی‌اند. چنانچه همین حجم را به‌صورت ۲۰۰۰ mL گزارش کنیم، وضعیت گیج‌کننده می‌شود. دو صفر آخری بامعنی نیستند، زیرا عدم قطعیت باز هم چند دهم لیتر یا چند صد میلی‌لیتر است. برای پیروی از قرارداد رقم بامعنی در موردی از این نوع، از نمادگذاری علمی استفاده کنید و حجم را به صورت $۲ر۰ \times ۱۰^{۳}$ mL گزارش دهید.




**شکل ۴-۷.** بخش بورت نشان‌دهندهٔ سطح مایع و هلاله

محدودیت قرارداد رقم بامعنی به عنوان شناساگر اعتمادپذیری داده‌ها، ابهام آن است. مثلاً، هنگامی‌که نتیجه‌ای را به‌صورت ۶۱٫۶ گزارش می‌کنید، هیچ راهی برای دانستن بزرگی یا کوچکی عدم قطعیت در آخرین رقم ندارید.

---

**برای جلوگیری از سردرگمی در تعیین اینکه ۱ یا صفرهای پایانه‌ای بامعنی‌اند، داده‌ها را برحسب نمادگذاری علمی بیان کنید.**

**قواعد برای تعیین تعداد ارقام بامعنی:**
**(۱) تمام صفرهای آغازی را در نظر نگیرید.**
**(۲) تمام صفرهای پایانه‌ای را در نظر نگیرید، مگر *اینکه* بعد *از* ممیز *بیا*یند.**
**(۳) تمام ارقام باقیمانده از جمله صفرهای بین ارقام غیرصفر، بامعنی‌اند.**

---

## ۴ هـ ـ ۲. ارقام بامعنی در محاسبات عددی

دقت لازم برای تعیین تعداد مناسب ارقام بامعنی در نتیجهٔ ترکیب حسابی دو یا چند عدد باید به عمل آید [۲].

### جمع و تفریق

برای جمع و تفریق، تعداد ارقام بامعنی را می‌توان با وارسی دیداری به دست آورد. مثلاً، در رابطهٔ

$$۳٫۴ + ۰٫۰۲۰ + ۷٫۳۱ = ۱۰٫۷۳ = ۱۰٫۷$$

رقم دوم و سوم بعد از ممیز در جواب نمی‌تواند بامعنی باشد، زیرا اولین رقم بعد از ممیز در ۳ر۴ غیرحتمی است. توجه کنید که نتیجه حاوی سه رقم بامعنی است با اینکه دو عدد درگیر تنها دو رقم بامعنی دارند.

---

**حتماً شنیده‌اید که یک زنجیر در حدّ ضعیفترین اتصال خود قوی است. برای جمع و تفریق، اتصال ضعیف *تعداد بعد از* ممیز در عدد *با* کوچکترین تعداد بعد از ممیز است.**

**هنگام جمع و تفریق اعداد در نمادگذاری علمی، اعداد را با توان یکسان از ده بنویسید. مثلاً جمع زیر را در نظر گیرید:**

$$
\begin{aligned}
۲٫۴۳۲ \times ۱۰^{۶} &= ۲٫۴۳۲ \times ۱۰^{۶} \\
+۶٫۵۱۲ \times ۱۰^{۴} &= +۰٫۰۶۵۱۲ \times ۱۰^{۶} \\
-۱٫۲۲۷ \times ۱۰^{۵} &= -۰٫۱۲۲۷ \times ۱۰^{۶} \\
&= -۲٫۳۷۴۴۲ \times ۱۰^{۶} \\
&= ۲٫۳۷۴ \times ۱۰^{۶}
\end{aligned}
$$

---

## جمع و خارج قسمت

بر طبق قاعدهٔ کلی، برای ضرب و تقسیم جواب باید طوری گرد شود که حاوی تعداد یکسانی از ارقام بامعنی با عدد اولیه با کوچکترین تعداد رقم بامعنی باشد. متأسفانه این روش اغلب به‌گردکردن ناصحیح منجر می‌شود. مثلاً، دو محاسبهٔ زیر را در نظر بگیرید

$$\frac{۲۴ \times ۴٫۰۲}{۱۰۰٫۰} = ۰٫۹۶۵ \qquad \text{و} \qquad \frac{۲۴ \times ۴٫۵۲}{۱۰۰٫۰} = ۱٫۰۸$$

طبق این قاعده، اولین جواب را باید به ۱ر۱ و دومین جواب را به ۹۶ر۰ گرد کرد. با وجود این، درصورتی‌که یک عدم قطعیت واحد در آخرین رقم هر عدد در خارج‌قسمت اول فرض کنیم، عدم قطعیتهای نسبی مربوط به هر یک از این اعداد برابر ۱/۲۴، ۱/۴۵۲ و ۱/۱۰۰۰ است. از آنجا که عدم قطعیت اولی در مقایسه با دوتای دیگر بسیار بزرگتر است، عدم قطعیت نسبی در نتیجه نیز ۱/۲۴ است. بنابر این، عدم قطعیت مطلق می‌شود.

$$۱٫۰۸ \times ۱ - ۲۴ = ۰٫۰۴۵ = ۰٫۰۴$$

با بحث مشابه، عدم قطعیت جواب دوم با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$۰٫۹۶۵ \times \frac{۱}{۲۴} = ۰٫۰۴۰ = ۰٫۰۴$$

بنابراین، نتیجهٔ اول باید به سه‌رقم بامعنی، یا ۱٫۰۸، ولی نتیجهٔ دوم باید به تنها دو رقم بامعنی، ۰٫۹۶، گرد شود.

## لگاریتم و آنتی‌لگاریتم

در گردکردن نتیجهٔ محاسبات شامل لگاریتمها دقت ویژه به عمل آورید. در اکثر موارد قاعدهٔ زیر اعمال‌پذیر است [۳].

۱. در لگاریتم عددی، آن تعداد رقم در سمت راست ممیز نگه‌دارید که در عدد اولیه ارقام بامعنی وجود دارد.

۲. در آنتی‌لگاریتم عددی، آن تعداد رقم نگه دارید که رقم در سمت راست ممیز در عدد اولیه وجود دارد.

---

**تعداد ارقام بامعنی در جزء کسری، یا ارقام در سمت راست ممیز یک لگاریتم برابر با تعداد ارقام بامعنی در عدد اولیه است.**

$$\log(\underline{۹٫۵۷} \times ۱۰^{۴}) = \underline{۴٫۹۸۱}$$

---

### مثال ۴ـ۶

جوابهای زیر را طوری گرد کنید که فقط ارقام بامعنی باقی بمانند.

(الف) $\log ۴٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۵} = -۴٫۳۹۷۹۴۰۰$

و

(ب) $\text{antilog } ۱۲٫۵ = ۳٫۱۶۲۲۷۷ \times ۱۰^{۱۲}$

(الف) بر طبق قاعدهٔ ۱، ۴ رقم در سمت راست ممیز نگه می‌داریم

$$\log ۴٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۵} = -۴٫۳۹۷۹$$

(ب) برطبق قاعدهٔ ۲، می‌توانیم تنها ۱ رقم نگه داریم

$$\text{antilog } ۱۲٫۵ = ۳ \times ۱۰^{۱۲}$$

### ۴ هـ ـ ۳. گردکردن داده‌ها

همیشه نتایج محاسبه‌شدهٔ یک تجزیهٔ شیمیایی را به طریق مناسبی گرد کنید. مثلاً، نتایج تکراری زیر را درنظر بگیرید: ۶۰ر۶۱، ۴۶ر۶۱، ۵۵ر۶۱ و ۶۱ر۶۱. میانگین این داده‌ها ۵۵۵ر۶۱ و انحراف استاندارد ۰۶۹ر۰ است. هنگامی‌که میانگین را گرد می‌کنیم، ۵۵ر۶۱ یا ۵۶ر۶۱ را برمی‌گزینیم؟ یک راهنمای خوب برای گردکردن ۵ همیشه این است که به نزدیکترین عدد زوج گرد کنیم. به این طریق، هر تمایلی به گردکردن در یک جهت مجموعه را حذف می‌کنیم. به‌عبارت دیگر، احتمال یکسانی وجود دارد که نزدیکترین عدد زوج بزرگتر یا کوچکتر در هر وضعیت معین خواهد بود. از این‌رو، می‌توانیم نتیجه را به‌صورت ۰۷ر۰ ± ۵۶ر۶۱ گزارش کنیم. در صورتی‌که در مورد اعتمادپذیری انحراف استاندارد برآوردشده تردید داشته باشیم، می‌توانیم نتیجه را به صورت ۱ر۰ ± ۶ر۶۱ گزارش کنیم.

---

**در گردکردن عددی که به ۵ ختم می‌شود، همیشه طوری گرد کنید که نتیجه با یک عدد زوج ختم شود.**

---

### ۴ هـ ـ ۴. گردکردن نتایج حاصل از محاسبات شیمیایی

در سرتاسر این کتاب و سایر متون، از خواننده خواسته می‌شود محاسبات را با داده‌هایی انجام دهد که دقّت آنها تنها با قرارداد رقم بامعنی نشان داده شود. در این‌گونه موارد، با عقل سلیم باید عدم قطعیت در هر عدد را به دست آورد. سپس عدم قطعیت نتیجه، با استفاده از فن نشان داده‌شده در بخش ۴ د، برآورد می‌شود. در نهایت، نتیجه طوری گرد می‌شود که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد. به‌ویژه *مهم است گردکردن را تا اتمام محاسبه به تأخیر اندازیم*. حداقل یک رقم بعد از ارقام بامعنی باید در سرتاسر تمام محاسبات برای جلوگیری از *خطای گردکردن* به‌کار بریم. رقم اضافی را گاهی رقم «محافظ» می‌نامند. ماشینهای حساب جدید معمولاً چندرقم اضافی را که بامعنی نیستند نگه می‌دارند و استفاده‌کننده باید با دقت نتایج را به طور مناسب به نحوی گرد کند که تنها ارقام بامعنی ضمیمه شوند. این روش در مثال ۴ـ۷ نشان داده شده است.

#### مثال ۴ـ۷

نمونهٔ ۴۸۴۲ر۳ گرمی از یک مخلوط جامد حاوی بنزوییک اسید، $C_6H_5COOH$ (۱۲۳ر۱۲۲ g/mol)، پس از انحلال تا نقطهٔ پایانی فنول فتالئین با باز تیتر شد. اسید ۳۶ر۴۱ mL از ۲۳۲۸ر۰ M NaOH را مصرف کرد. درصد بنزوییک اسید (HBz) در نمونه را محاسبه کنید.

به طوری‌که در بخش ۹ ج ـ ۳ نشان خواهیم داد، محاسبه شکل زیر را به خود می‌گیرد:

$$HBz\% = \frac{41.36\,\cancel{mL} \times 0.2328\,\frac{\cancel{mmol\,NaOH}}{\cancel{mL\,NaOH}} \times \frac{1\,\cancel{mmol\,HBz}}{\cancel{mmol\,NaOH}} \times \frac{122.123\,g\,HBz}{1000\,\cancel{mmol\,HBz}}}{3.4842\,g\ \text{نمونه}} \times 100\% = 33.749\%$$

از آنجا که تمام عملیات ضرب یا تقسیم است، عدم قطعیت نسبی جواب به وسیلهٔ عدم قطعیت نسبی داده‌های تجربی تعیین می‌شود. اکنون این عدم قطعیتها را برآورد می‌کنیم.

۱. موقعیت سطح مایع در بورت را می‌توان تا $\pm 0.02\,mL$ تخمین زد. با وجود این، قرائتهای اولیه و نهایی را باید انجام داد، بنابراین انحراف استاندارد حجم خواهد بود

$$\sqrt{(0.02)^2 + (0.02)^2} = \pm 0.028\,mL \qquad \text{(معادلهٔ ۴-۱۳)}$$

بنابراین، عدم قطعیت نسبی می‌شود

$$\frac{\pm 0.028}{41.36} \times 1000\,ppt = \pm 0.68\,ppt$$

۲. معمولاً، عدم قطعیت مطلق یک جرم به دست‌آمده با ترازوی تجزیه در حدود $\pm 0.0001\,g$ است. بنابراین، عدم قطعیت نسبی مخرج می‌شود

$$\frac{0.0001}{3.4842} \times 1000\,ppt = 0.029\,ppt$$

۳. فرض می‌کنیم که عدم قطعیت مطلق در مولاریتهٔ محلول واکنشگر $\pm 0.0001$ است و بنابراین

$$\frac{\pm 0.0001}{0.2328} \times 1000\,ppt = \pm 0.43\,ppt$$

۴. عدم قطعیت نسبی در جرم مولی HBz با چند مرتبهٔ بزرگی کوچکتر از عدم قطعیت نسبی سه دادهٔ تجربی است و لذا بی‌اهمیت است. با وجود این، توجه کنید که باید طوری ارقام کافی در محاسبات نگه داریم که جرم مولی حداقل یک رقم بیشتر (رقم محافظ) از هر یک از داده‌های تجربی داشته‌باشد. بنابراین، در محاسبه از ۱۲۲٫۱۲۳ برای جرم مولی (در اینجا دو رقم اضافی) استفاده می‌کنیم.

۵. هیچ عدم قطعیتی با ٪۱۰۰ و ۱۰۰۰ mmol HBz همراه نیست، زیرا اینها اعداد دقیق‌اند. در مواردی از این نوع کافی است جواب را طوری گرد کنیم که مرتبهٔ بزرگی عدم قطعیت نسبی آن *برابر* با عدم قطعیت نسبی عدد با بزرگترین عدم قطعیت نسبی باشد. در عمل، این امر می‌رساند

جواب طوری گرد می‌شود که عدم قطعیت نسبی آن بین ۲ر۰ و ۲ برابر بزرگترین عدم قطعیت داده‌های ورودی قرار گیرد.

مشاهده می‌کنیم که بزرگترین عدم قطعیت سه دادهٔ ورودی ppt ۶۸ر۰ است. بنابراین جواب باید به همین مرتبهٔ بزرگی ۶۸ر۰ یا حدود ppt ۷ر۰ گرد شود. در صورتی که جواب به ۷ر۳۳ گرد شود، نتیجه می‌گیریم که عدم قطعیت نسبی ppt ۳ = ppt ۱۰۰۰ × (۷ر۳۳/۱ر۰) است که کاملاً بیشتر از ppt ۴ر۱ = ppt ۷ر۰ × ۲ است. گردکردن به ۷۵ر۳۳ می‌رساند که عدم قطعیت نسبی ppt ۳ر۰ = ppt ۱۰۰۰ × (۷۵ر۳۳/۱ر۰) بین ppt ۱ × ۲ر۰ و ppt ۱ × ۲ قرار دارد. بنابراین، جواب به صورت ۷۵ر۳۳ = ٪HBz نوشته می‌شود.

با کمی تمرین، می‌توانید تصمیمات گردکردن را، مانند آنچه که در مثال ۴ـ۷ نشان داده شده است، در فکر خود اتخاذ کنید. مثلاً، با مراجعهٔ مجدد به سؤال در این مثال، عدم قطعیت نسبی در اندازه‌گیری حجم را تخمین می‌زنیم که تا حدی کمتر از mL ۴۰ر۰ در حدود mL ۴۰ یا تقریباً ۱ قسمت در ۱۰۰۰ است. به همین نحو، عدم قطعیت در مولاریته تقریباً ۱ قسمت در ۲۰۰۰ و عدم قطعیت در مخرج تا حدی کمتر از ۱ در ۳۴۰۰۰ است. بنابراین، عدم قطعیت در نتیجه توسط عدم قطعیت در اندازه‌گیری حجم تعیین می‌شود که مطابق آنچه گفتیم، تقریباً ۱ قسمت در ۱۰۰۰ است. بنابراین، عدم قطعیت در نتیجهٔ محاسبه‌شده برابر یکهزارم ٪۷۵ر۳۳ یا حدود ٪۰۳ر۰ است. از این‌رو، جواب را به ٪۷۵ر۳۳ گرد می‌کنیم.

شایان توجه است که *تصمیمات گردکردن قسمت مهمی از هر محاسبه‌اند* و این گونه تصمیمات را *نمی‌توان* براساس تعداد ارقام نمایش داده شده روی صفحهٔ قرائت یک ماشین حساب اتخاذ کرد.

## ۴ و. سؤالات و مسائل

۱ـ۴. تفاوت بین موارد زیر را شرح دهید:

*(الف) صحّت و دقّت

(ب) خطای تصادفی و سیستماتیک

*(ج) میانگین و میانه

(د) خطای مطلق و نسبی

*(هـ) واریانس و انحراف استاندارد

۲ـ۴. موارد زیر را تعریف کنید:

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

*(الف) گستره
(ب) ضریب تغییر
*(ج) ارقام بامعنی
(د) توزیع گوسی

*۴ـ۳. منابعی از خطای تصادفی در اندازه‌گیری پهنای یک میز ۳ متری با یک خط‌کش فلزی ۱ متری پیشنهاد کنید.

۴ـ۴. مجموعه‌های زیر از اندازه‌گیریهای تکراری را در نظر بگیرید:

| A* | B | C* | D | E* | F |
|---|---|---|---|---|---|
| ۲ر۴ | ۶۹ر۹۴ | ۰ر۰۹۰۲ | ۲ر۳ | ۶۹ر۶۵ | ۰ر۶۲۴ |
| ۲ر۱ | ۶۹ر۹۲ | ۰ر۰۸۸۴ | ۲ر۶ | ۶۹ر۶۳ | ۰ر۶۱۳ |
| ۲ر۱ | ۶۹ر۸۰ | ۰ر۰۸۸۶ | ۲ر۲ | ۶۹ر۶۴ | ۰ر۵۹۶ |
| ۲ر۳ | | ۰ر۱۰۰۰ | ۲ر۴ | ۶۹ر۲۱ | ۰ر۶۰۷ |
| ۱ر۵ | | | ۲ر۹ | | ۰ر۵۸۲ |

برای هر مجموعه، موارد زیر را محاسبه کنید:
(الف) میانگین
(ب) میانه
(ج) پهنه یا گستره
(د) انحراف استاندارد
(ه) ضریب تغییر
(و) برآورد انحراف استاندارد از پهنه

*۴ـ۵. مقادیر پذیرفته‌شده برای مجموعه‌های داده‌های در مسئلهٔ ۴ـ۴ به قرار زیر است: *مجموعهٔ A، ۲ر۰؛ مجموعهٔ B، ۶۹ر۷۵؛ *مجموعهٔ C، ۰ر۰۹۳۰؛ مجموعهٔ D، ۳ر۰؛ مجموعهٔ E، ۶۹ر۰۵؛ مجموعهٔ F، ۰ر۶۳۵. برای هر مجموعه، موارد زیر را محاسبه کنید:
(الف) خطای مطلق
(ب) خطای نسبی برحسب قسمت در هزار

*۴ـ۶. انحراف استاندارد مطلق و ضریب تغییر را برای نتایج محاسبات زیر برآورد کنید. هر نتیجه را طوری گرد کنید که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد. اعداد در پرانتزها انحرافات استاندارد مطلق‌اند.

(الف) $y = ۶ر۷۵\ (\pm ۰ر۰۳) + ۰ر۸۴۳\ (\pm ۰ر۰۰۱) - ۷ر۰۲۱\ (\pm ۰ر۰۰۱)$

$y = ۰ر۵۷۲$

(ب) $y = ۱۹ر۹۷\ (\pm ۰ر۰۴) + ۰ر۰۰۳۰\ (\pm ۰ر۰۰۰۱)$

$y = ۱ر۲۹\ (\pm ۰ر۰۸) = ۲۱ر۲۶۳$

(ج) $y = ۶۷ر۱\ (\pm ۰ر۳) \times ۱ر۰۳\ (\pm ۰ر۰۲) \times ۱۰^{-۱۷}$

$y = ۶ر۹۱۱۳ \times ۱۰^{-۱۶}$

(د) $y = ۲۴۳\ (\pm ۱) \times \dfrac{۷۶۰\ (\pm ۲)}{۱ر۰۰۶\ (\pm ۰ر۰۰۶)} = ۱۸۳,۵۷۸ر۵$

(هـ) $y = \dfrac{۱۴۳\ (\pm ۶) - ۶۴ (\pm ۳)}{۱۲۴۹\ (\pm ۱) + ۷۷\ (\pm ۸)} = ۵ر۹۵۷۸ \times ۱۰^{-۲}$

(و) $y = \dfrac{۱ر۹۷\ (\pm ۰ر۰۱)}{۲۴۳\ (\pm ۳)} = ۸ر۱۰۶۹۹۶ \times ۱۰^{-۳}$

**۴ـ۷.** انحراف استاندارد مطلق و ضریب تغییر را برای محاسبات زیر تخمین بزنید. هر نتیجه را طوری گرد کنید که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد. اعداد در پرانتزها انحرافات استاندارد مطلق‌اند.

(الف) $y = -۱ر۰۲\ (\pm ۰ر۰۲) \times ۱۰^{-۷} - ۳ر۵۴\ (\pm ۰ر۲) \times ۱۰^{-۸}$

$= -۱ر۳۷۴ \times ۱۰^{-۷}$

(ب) $y = ۱۰۰ر۲۰\ (\pm ۰ر۰۸) - ۹۹ر۶۲\ (\pm ۰ر۰۶) +$

$۰ر۲۰۰\ (\pm ۰ر۰۰۴) = ۰ر۷۸۰$

(ج) $y = ۰ر۰۰۱۰\ (\pm ۰ر۰۰۰۵) \times ۱۸ر۱۰\ (\pm ۰ر۰۲) \times ۲۰۰\ (\pm ۱)$

$= ۳ر۶۲$

(د) $y = \dfrac{۱ر۷۳\ (\pm ۰ر۰۳) \times ۱۰^{-۱۴}}{۱ر۶۳\ (\pm ۰ر۰۴) \times ۱۰^{-۱۶}} = ۱۰۶ر۱۳۴۹۶۹۳$

(هـ) $y = \dfrac{۱۰۰\ (\pm ۱)}{۲\ (\pm ۱)} = ۵۰$

(و) $y = \dfrac{۱ر۴۳\ (\pm ۰ر۰۲) \times ۱۰^{-۲} - ۴ر۷۶\ (\pm ۰ر۰۶) \times ۱۰^{-۳}}{۲۴ر۳\ (\pm ۰ر۷) + ۸ر۰۶ (\pm ۰ر۰۸)}$

$= ۲ر۹۴۸ \times ۱۰^{-۴}$

**۴ـ۸.** هر یک از نتایج زیر را طوری گرد کنید که تنها حاوی ارقام بامعنی باشد.

*(الف) $y = \log ۱ر۷۳ = ۰ر۲۳۸۰۴۶$

(ب) $y = \log ۰٫۰۴۳۲ = -۱٫۳۶۴۵۱۶$

(ج)* $y = \log (۶٫۰۲۲ \times ۱۰^{۲۳}) = ۲۳٫۷۷۹۶۰$

(د) $y = \log (۴٫۲۱۳ \times ۱۰^{-۲۱}) = -۲۰٫۳۷۵۴۰۹$

(ه)* $y = \text{antilog} (-۳٫۴۷) = ۳٫۳۸۸۴۴ \times ۱۰^{-۴}$

(و) $y = \text{antilog}\ ۵٫۷ = ۵٫۰۱۱۸۷ \times ۱۰^{۵}$

(ز)* $y = \text{antilog}\ ۰٫۹۹ = ۹٫۷۷۲۳۷$

(ح) $y = \text{antilog} (-۲۷٫۲۴۲۴) = ۵٫۷۲۲۶۸۷ \times ۱۰^{-۲۸}$

***۴ـ۹.** تجزیهٔ چند مادهٔ غذایی گیاهی برای یون پتاسیم داده‌های زیر را به دست داد:

| نمونه | درصد میانگین | تعداد مشاهدات | انحراف نتایج منفرد از میانگین |
|---|---|---|---|
| ۱ | ۴٫۸۰ | ۵ | ۰٫۰۷، ۰٫۰۹، ۰٫۱۳، ۰٫۰۶، ۰٫۰۵ |
| ۲ | ۸٫۰۴ | ۳ | ۰٫۱۲، ۰٫۰۸، ۰٫۰۹ |
| ۳ | ۳٫۷۷ | ۴ | ۰٫۰۷، ۰٫۱۵، ۰٫۰۲، ۰٫۱۰ |
| ۴ | ۴٫۰۷ | ۴ | ۰٫۰۵، ۰٫۰۶، ۰٫۱۲، ۰٫۱۱ |
| ۵ | ۶٫۸۴ | ۵ | ۰٫۱۳، ۰٫۰۷، ۰٫۰۶، ۰٫۰۹، ۰٫۱۰ |

(الف) انحراف استاندارد $s$ را برای هر نمونه ارزیابی کنید.

(ب) تخمین ادغام‌شده برای $s$ را به دست آورید.

**۴ـ۱۰.** ۶ بطری نوشابه برای شکر باقیمانده، با استفاده از داده‌های زیر، مورد تجزیه قرار گرفت:

| بطری | درصد (w/v) شکر باقیمانده | تعداد مشاهدات | انحراف نتایج منفرد از میانگین |
|---|---|---|---|
| ۱ | ۰٫۹۴ | ۳ | ۰٫۰۸، ۰٫۱۰، ۰٫۰۵۰ |
| ۲ | ۱٫۰۸ | ۴ | ۰٫۰۵۰، ۰٫۰۶۰، ۰٫۰۶۰، ۰٫۰۹۰ |
| ۳ | ۱٫۲۰ | ۵ | ۰٫۰۷، ۰٫۱۲، ۰٫۰۵، ۰٫۰۸، ۰٫۰۰ |
| ۴ | ۰٫۶۷ | ۴ | ۰٫۰۶، ۰٫۱۰، ۰٫۰۵، ۰٫۰۹ |
| ۵ | ۰٫۸۳ | ۳ | ۰٫۱۰، ۰٫۰۹، ۰٫۰۷ |
| ۶ | ۰٫۷۶ | ۴ | ۰٫۰۴، ۰٫۱۲، ۰٫۰۶، ۰٫۰۳ |

(الف) انحراف استاندارد $s$ را برای هر مجموعه از داده‌ها ارزیابی کنید.
(ب) داده‌ها را برای به‌دست آوردن انحراف استاندارد مطلق برای روش ادغام کنید.

*۴-۱۱. نه نمونه از مادهٔ هرویین غیرمجاز به صورت دوتایی با روش کروتوماگرافی تجزیه شد. داده‌های زیر را برای به دست آوردن انحراف استاندارد مطلق برای روش ادغام کنید:

| نمونه | هرویین | نمونه | هرویین |
|---|---|---|---|
| ۱ | ۲٫۲۷، ۲٫۲۴ | ۶ | ۱٫۰۲، ۱٫۰۷ |
| ۲ | ۸٫۷، ۸٫۴ | ۷ | ۱۴٫۸، ۱۴٫۴ |
| ۳ | ۷٫۵، ۷٫۶ | ۸ | ۲۱٫۱، ۲۱٫۹ |
| ۴ | ۱۲٫۶، ۱۱٫۹ | ۹ | ۸٫۴، ۸٫۸ |
| ۵ | ۴٫۲، ۴٫۳ | | |

۴-۱۲. تخمین ادغام‌شدهٔ $s$ را از تجزیه‌های طیف نورسنجی زیر برای NTA (نیتریلوتری‌استیک اسید) در آب رودخانه‌ای محاسبه کنید:

| نمونه | **ppb , NTA** |
|---|---|
| ۱ | ۹، ۱۴، ۱۶، ۱۳ |
| ۲ | ۳۸، ۳۷، ۳۸ |
| ۳ | ۲۶، ۲۹، ۲۳، ۲۹، ۲۵ |

۴-۱۳. تغییر رنگ یک شناساگر شیمیایی به یک اضافه تیتراسیون ۰٫۰۳ mL نیاز دارد. اگر حجم تیترکننده به صورت ارقام زیر باشد، درصد خطای نسبی را محاسبه کنید:

*(الف) ۵۰٫۰۰ mL　　　*(ج) ۲۵٫۰ mL
(ب) ۱۰٫۰ mL　　　(د) ۴۰٫۰ mL

۴-۱۴. اتلاف ۰٫۴ mg از Zn طی تجزیه برای آن عنصر روی می‌دهد. در صورتی‌که وزن Zn در نمونه برابر ارقام زیر باشد، درصد خطای نسبی مربوط به این اتلاف را محاسبه کنید:

*(الف) ۴۰ mg　　　*(ج) ۴۰۰ mg
(ب) ۱۷۵ mg　　　*(د) ۶۰۰ mg

## مراجع


1. C. O. Willits and C. L. Ogg, *J. Assoc. Anal. Chem.*, **1949**, *32*, 561.
2. L. M. Schwartz, *J. Chem. Educ.*, **1985**, *62*, 693.
3. D. E. Jones, *J. Chem. Educ.*, **1971**, *49*, 753.

# ۵

# ارزیابی داده‌های تجزیه

در فصل ۴ متذکر شدیم که داده‌های تجربی با اعتمادپذیری نامعلوم بی‌فایده‌اند. بنابراین، قسمتی حیاتی از انجام یک تجزیه، ارزیابی عدم قطعیت محتمل در نتایج است. همچنین متذکر شدیم که سه نوع خطای تجربی را می‌توان شناسایی کرد: خطای سیستماتیک، خطای تصادفی و خطای بزرگ. در این فصل چگونگی تشخیص این خطاها و چگونگی تعیین اثرهای آنها را بررسی می‌کنیم.

## ۵ الف. خطاهای سیستماتیک

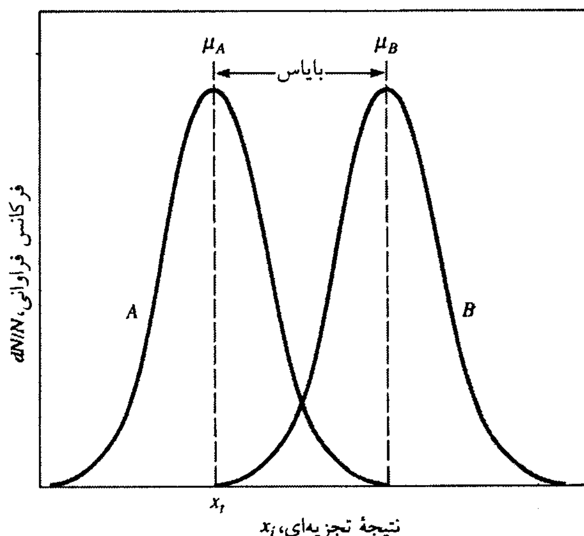
خطاهای سیستماتیک یا معین، مقداری معین، علتی تعیین کردنی دارند و بزرگی آنها برای اندازه‌گیریهای تکراری انجام‌شده با روش یکسان، برابر است. خطاهای سیستماتیک به *بایاس* در فن اندازه‌گیری منجر می‌شوند. بایاس با دو منحنی در شکل ۵-۱ نشان داده شده است، که توزیع فراوانی نتایج تکراری در تجزیهٔ نمونه‌های یکسان را توسط دو روش که خطاهای تصادفی با اندازهٔ یکسان دارند به نمایش می‌گذارند. روش $A$ بایاس ندارد، بنابراین میانگین جمعیت $\mu_A$ مقدار واقعی $x_t$ است. روش $B$ بایاس یا خطای سیستماتیک دارد که با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\text{بایاس} = \mu_B - x_t = \mu_B - \mu_A \qquad (۵\text{-}۱)$$

توجه کنید که بایاس بر تمام داده‌ها در یک مجموعه اثر یکسانی دارد و می‌تواند مثبت یا منفی باشد.

### ۵ الف - ۱. منابع خطای سیستماتیک

سه نوع خطای سیستماتیک وجود دارد: (۱) *خطاهای دستگاهی* توسط معایب موجود در




**شکل ۵-۱.** نشان‌دادن بایاس: $\mu_B - x_t$ = بایاس

وسایل اندازه‌گیری و ناپایداریهای منابع توان آنها به وجود می‌آیند. (۲) *خطاهای روش* از رفتار فیزیکی یا شیمیایی ناایده‌آل سیستمهای تجزیه‌ای ناشی می‌شوند. (۳) *خطاهای شخصی* از بی‌دقتی، عدم توجه، یا محدودیتهای تجزیه‌گر حاصل می‌شوند.

## خطاهای دستگاهی

تمام وسایل اندازه‌گیری منابع خطاهای سیستماتیک‌اند. مثلاً، پی‌پتها، بورتها و بالنهای حجم سنجی حجمهایی کمی متفاوت با حجمهای نشان داده‌شده توسط درجه‌بندیهای خود نگه‌می‌دارند یا تحویل می‌دهند. این تفاوتها از کاربرد وسایل شیشه‌ای در دمایی که تفاوت قابل توجهی با دمای درجه‌بندی دارد، از واپیچشهای در دیواره‌های ظرف مربوط به گرمادادن هنگام خشک‌کردن، از خطاهای در درجه‌بندی اولیه، یا از آلاینده‌های روی سطوح درونی ظرفها ناشی می‌شوند. درجه‌بندی اکثر خطاهای سیستماتیک از این نوع را حذف می‌کند.

وسایل الکترونیکی باعث خطاهای سیستماتیک دستگاهی می‌شوند. این عدم قطعیتها منابع زیادی دارند. مثلاً، همچنان‌که ولتاژ منبع توان باتری‌دار با کارکرد کاهش می‌یابد، خطاهایی به وجود می‌آید. خطاهایی از افزایش مقاومت در مدار، به علت اتصالات الکتریکی چرک، حاصل می‌شود. تغییرات دما باعث تغییر در مقاومت و منابع ولتاژ استاندارد می‌شود. جریانهای القاشده از خطوط منبع ۱۱۰ ولتی می‌توانند بر دستگاههای الکترونیکی تأثیر بگذارند. خطاهای حاصل از اینها و منابع دیگر آشکارپذیر و تصحیح پذیرند.

## خطاهای روش

رفتارهای شیمیایی یا فیزیکی ناایده‌آل واکنشگرها و واکنشهای به‌کار رفته در یک تجزیه اغلب باعث خطاهای روش می‌شوند. این گونه منابع ناایده‌آل عبارت‌اند از کندی یا ناکاملی برخی از واکنشها، ناپایداری برخی ازگونه‌ها، ناویژگی اکثر واکنشگرها، و وقوع محتمل واکنشهای جانبی که با فرایند اندازه‌گیری تداخل می‌کنند. مثلاً، یک خطای روش متداول در روشهای حجم سنجی از اضافی کوچک واکنشگر ناشی می‌شود که لازم است تا باعث شود شناساگر متحمل یک تغییر رنگ شود تا کامل‌شدن واکنش را علامت دهد. بنابراین، صحّت چنین تجزیه‌ای به وسیلهٔ پدیده‌ای که انجام تیتراسیون را ممکن می‌سازد محدود می‌گردد.

مثال دیگری از خطای روش به وسیلهٔ داده‌ها در شکلهای ۴-۳ ج و ۴-۳ د نشان داده شده است. نتایج به وسیلهٔ تجزیه‌گرهای ۳ و ۴ یک بایاس منفی نشان می‌دهند که می‌توان آنها را به ماهیت شیمیایی نمونه، نیکوتینیک اسید، نسبت داد. روش تجزیه‌ای به‌کار رفته شامل تجزیهٔ نمونه‌های آلی در سولفوریک اسید داغ و غلیظ است که نیتروژن در نمونه را به آمونیوم سولفات تبدیل می‌کند. سپس مقدار آمونیاک در آمونیوم سولفات در مرحلهٔ اندازه‌گیری تعیین می‌شود. آزمایشها نشان داده‌اند که ترکیبات حاوی یک حلقهٔ پیریدین مانند نیکوتینیک اسید (صفحهٔ ۸۳) به وسیلهٔ سولفوریک اسید به طور ناکامل تجزیه می‌شوند، مگر اینکه احتیاطهای ویژه‌ای به‌عمل آید. بدون این احتیاطها، نتایج پایینی به دست می‌آید. احتمال دارد که خطاهای سیستماتیک منفی $(\overline{x}_۳ - x_t)$ و $(\overline{x}_۴ - x_t)$ در شکل ۴-۳ خطاهای سیستماتیکی‌اند که می‌توان آنها را به ناکامل‌بودن تجزیهٔ نمونه‌ها نسبت داد. آشکارسازی خطاهای ذاتی در یک روش مشکل است و بنابراین جدیترین خطا در بین سه نوع خطای سیستماتیک هستند.

## خطاهای شخصی

بسیاری از اندازه‌گیریها به قضاوتهای شخصی نیاز دارند. مثالها عبارت‌اند از تخمین موقعیت یک عقربه بین دو تقسیم مقیاس، رنگ یک محلول در نقطهٔ هم‌ارزی تیتراسیون، یا سطح یک مایع نسبت به درجه‌بندی در یک بورت یا پی‌پت. قضاوتهای از این نوع اغلب به خطاهای سیستماتیک ناجهت‌دار منجر می‌شود. مثلاً، فردی ممکن است یک عقربه را همیشه زیاد بخواند، فرد دیگری در فعالسازی یک زمان‌گیر کند باشد و فرد سومی ممکن است به تغییر رنگها کمتر حساس باشد. تجزیه‌گری که به تغییر رنگها ناحساس است تمایل دارد در یک تجزیهٔ حجم سنجی واکنشگر اضافی مصرف کند.

---

**کوررنگی مثال خوبی از نقص است که خطاهای شخصی در تجزیهٔ حجمی را تقویت می‌کند. یک متخصص شیمی تجزیهٔ معروف کوررنگ از همسر خود خواست که برای کمک به وی جهت**

**آشکارسازی تغییرات رنگها در نقطهٔ پایانی تیتراسیونها به آزمایشگاه بیاید.**

---

یک منبع عمومی خطای شخصی تعصب است. اکثر ما هر چقدر صادق باشیم، تمایل طبیعی داریم تا اعداد یک مقیاس را در جهتی تخمین بزنیم که دقّت مجموعه‌ای از نتایج را بهبود بخشد. یا ممکن است تصور پیش‌داورانه‌ای از مقدار واقعی برای اندازه‌گیری داشته باشیم. سپس ناخودآگاه باعث شویم تا نتایج نزدیک به این مقدار قرارگیرند. بایاس عدد منبع دیگری از خطای شخصی است که به مقدار قابل توجهی از فردی به فرد دیگر تغییر می‌کند. متداولترین بایاس عدد که با آن مواجه می‌شویم تخمین موقعیت یک عقربه روی یک مقیاس شامل ترجیح‌دادن برای ارقام ۰ و ۵ است. همچنین تعصب رایج این است که ارقام کوچک را در برابر ارقام بزرگ و اعداد زوج را در برابر اعداد فرد ترجیح دهیم.

---

**اعداد رقمی روی pH سنجها، ترازوهای تجزیه‌ای و سایر دستگاههای الکترونیکی بایاس عدد را حذف می‌کند، زیرا هیچ قضاوتی در خواندن اعداد به‌کار نمی‌رود.**

**افرادی که اندازه‌گیریها را انجام می‌دهند برای حفظ درستی داده‌ها باید از بایاس شخصی بپرهیزد.**

---

## ۵ الف ـ ۲. اثر خطاهای سیستماتیک بر نتایج تجزیه‌ای

خطاهای سیستماتیک می‌توانند *ثابت* یا *متناسب* باشند. بزرگی یک خطای ثابت مطلق به اندازهٔ کمیت اندازه‌گیری‌شده بستگی ندارد. خطاهای متناسب مطلق، متناسب با اندازهٔ نمونهٔ برداشته‌شده برای تجزیه، افزایش یا کاهش می‌یابند.

### خطاهای ثابت

خطاهای ثابت با کاهش اندازهٔ کمیت اندازه‌گیری‌شده جدیتر می‌شوند. اثر اتلافهای انحلالپذیر بر نتایج یک تجزیهٔ وزن‌سنجی این رفتار را به نمایش می‌گذارد.

#### مثال ۵ـ۱

فرض کنید که ۰٫۵۰ mg در نتیجهٔ شستشوی یک رسوب با ۲۰۰ mL از مایع شستشو تلف می‌شود. در صورتی‌که وزن رسوب ۵۰۰ mg باشد، خطای نسبی مربوط به این اتلاف انحلالپذیری برابر است با

$$-(0{,}50 / 500) \times 100\% = -0{,}1\%$$

اتلاف این کمیت از ۵۰ mg رسوب به خطای نسبی ./۰ر۱− منجر می‌شود. بنابراین، *خطای نسبی* حاصل از یک خطای مطلق ثابت، با کوچکترشدن کمیت مورد اندازه‌گیری، بزرگتر می‌شود.

اضافی واکنشگر لازم برای به وقوع پیوستن تغییر رنگ طی تیتراسیون مثال دیگری از خطای ثابت است. این حجم که معمولاً کوچک است، بدون توجه به کل حجم واکنشگر لازم برای تیتراسیون، ثابت باقی می‌ماند. مجدداً، خطای نسبی حاصل از این منبع، با کاهش کل حجم، جدیتر می‌شود. یک روش برای به حداقل رساندن اثر خطای ثابت این است که نمونه‌ای تا حد امکان بزرگ به‌کار بریم.

**خطاهای متناسب**

یک علت متداول برای خطاهای متناسب وجود آلاینده‌های مزاحم در نمونه است. مثلاً، یک روش متداول به‌کار رفته برای تعیین مس مبتنی بر واکنش مس (II) با پتاسیم یدید برای تولید ید است. سپس مقدار ید اندازه‌گیری می‌شود و متناسب با مقدار مس است. در صورتی‌که آهن (III) نیز موجود باشد، ید را از پتاسیم یدید آزاد می‌کند. در صورتی‌که اقدامات لازم برای جلوگیری از این تداخل انجام نشود، نتایج زیادی برای درصد مس مشاهده می‌شود، زیرا ید تولیدشده معیاری از مس (II) و آهن (III) در نمونه است. اندازه این خطا به وسیلهٔ کسر آلودگی آهن که به اندازهٔ نمونهٔ برداشته‌شده بستگی دارد تثبیت می‌شود. مثلاً، در صورتی‌که اندازهٔ نمونه دو برابر شود، مقدار ید آزادشده به وسیلهٔ هم مس و هم آهن آلاینده دو برابر خواهد شد. بنابراین، بزرگی درصد گزارش‌شدهٔ مس مستقل از اندازهٔ نمونه است.

### ۵ الف ـ ۳. آشکارسازی خطاهای سیستماتیک شخصی و دستگاه

خطاهای سیستماتیک دستگاه را معمولاً می‌توان پیدا کرد و با درجه‌بندی تصحیح لازم انجام داد. درجه‌بندی متناوب دستگاه همیشه مطلوب است، زیرا جواب اکثر دستگاهها، در اثر فرسودگی، خوردگی یا دستکاری غلط، با زمان تغییر می‌کند.

اکثر خطاهای شخصی را می‌توان بادقت و تأدیب نفس به حداقل رساند. عادت خوبی است که قرائتهای دستگاه، اقلام دفترچهٔ یادداشت و محاسبات را به طور سیستماتیک وارسی کنیم. با انتخاب دقیق روش می‌توان معمولاً از خطاهایی که از نقص فیزیکی معلوم حاصل می‌شوند جلوگیری کرد.

### ۵ الف ـ ۴. آشکارسازی خطاهای سیستماتیک روش

آشکارسازی بایاس به‌ویژه در یک روش تجزیه‌ای مشکل است. می‌توان یک یا چند مرحله از مراحل زیر را برای تشخیص و تنظیم یک خطای سیستماتیک در یک تجزیه انجام داد.

## تجزیهٔ نمونه‌های استاندارد

بهترین راه برای تخمین بایاس یک روش تجزیه‌ای، تجزیهٔ *مواد مرجع استاندارد* است، موادی که حاوی یک یا چند آنالیت با سطوح غلظتی معلوم‌اند. مواد مرجع استاندارد را می‌توان به چند طریق به دست آورد.

---

**مادهٔ مرجع استاندارد (SRM) حاوی یک یا چند گونهٔ با غلظت معلوم است.**

---

مواد استاندارد را گاهی می‌توان با سنتز تهیه کرد. در اینجا، مقادیر دقیقاً معلومی از اجزای خالص یک ماده برداشته و طوری مخلوط می‌شوند تا نمونهٔ همگن تولید کنند که ترکیب آن از مقادیر برداشته‌شده معلوم باشد. ترکیب کلی یک مادهٔ استاندارد سنتزی باید بسیار نزدیک به ترکیب نمونهٔ مورد تجزیه باشد. باید دقت زیاد به عمل آید تا غلظت آنالیت به طور صحیح معلوم باشد. متأسفانه، سنتز چنین نمونه‌های استانداردی اغلب ناممکن یا به‌حدی مشکل و وقت‌گیر است که این روش غیرعملی است.

مواد مرجع استاندارد را می‌توان از تعدادی منابع دولتی یا صنعتی خریداری کرد. مثلاً، مؤسسهٔ ملی استانداردها و فن‌آوری (NIST) (قبلاً اداره ملی استانداردها گفته می‌شد) بیش از ۹۰۰ مادهٔ مرجع استاندارد، از جمله سنگها و کانیها، مخلوطهای گازی، شیشه‌ها، مخلوطهای هیدروکربن، بسپارها، گرد و غبارهای شهری، آب باران و رسوبات رودخانه را عرضه می‌کند [۱]. غلظت یک یا چند جزء در این مواد توسط یکی از سه روش زیر تعیین شده است: (۱) به وسیلهٔ تجزیه با استفاده از روش مرجعی که قبلاً معتبر شده است؛ (۲) به‌وسیلهٔ تجزیه با استفاده از دو یا چند روش اندازه‌گیری اعتمادپذیر و مستقل؛ یا (۳) به‌وسیلهٔ تجزیه با شبکه‌ای از آزمایشگاههای همیار که از نظر فنی دربارهٔ اجزای سازنده و مادهٔ مورد آزمون کاملاً مطلع‌اند.

معمولاً چند منبع تجاری مواد تجزیه‌شده را برای آزمون روشها عرضه می‌کنند [۲].



مواد مرجع استاندارد از NIST

**در استفاده از SRM ها اغلب مشکل است بایاس را از خطای تصادفی معمولی جدا کنیم.**

یکی از مسائلی که در استفاده از مواد مرجع استاندارد برای تشخیص وجود یا عدم وجود بایاس با آن روبه‌رو می‌شویم این است که میانگین تجزیهٔ تکرارها از استاندارد اغلب تا حدی با نتیجهٔ نظری تفاوت دارد. بنابراین با این سؤال روبه‌رو هستیم که آیا این تفاوت مربوط به خطای تصادفی اندازه‌گیریهای ما، یا مربوط به بایاس در روش است. در بخش ۵ ب ـ ۳، یک آزمون آماری نشان می‌دهیم که می‌توان برای کمک به قضاوت در جواب‌دادن به این سؤال به‌کار برد.

### تجزیهٔ مستقل

در صورتی‌که نمونه‌های استاندارد در دسترس نباشد، یک روش تجزیه‌ای مستقل و اعتمادپذیر را می‌توان به موازات روش مورد ارزیابی به‌کار گرفت. روش مستقل باید تا حد امکان با روش مورد مطالعه متفاوت باشد. این امر احتمال وجود عامل مشترکی در نمونه راکه ممکن است اثر یکسانی بر هر دو روش داشته باشد، به حداقل می‌رساند. در اینجا مجدداً، یک آزمون آماری باید به‌کار بریم تا تعیین کنیم که آیا هر تفاوتی از خطاهای تصادفی در دو روش یا از بایاس در روش مورد بررسی ناشی می‌شود.

### تعیین شاهد

تعیین شاهد برای آشکارسازی برخی از انواع خطاهای ثابت مفید است. در تعیین شاهد، یا *شاهد*، تمام مراحل تجزیه در غیاب نمونه انجام می‌شود. سپس نتایج حاصل از شاهد به عنوان تصحیحی برای اندازه‌گیریهای نمونه به‌کار گرفته می‌شوند. تعیین شاهد خطاهای مربوط به آلاینده‌های مزاحم از واکنشگرها و ظروف به‌کار رفته در تجزیه را آشکار می‌سازد.

**محلول *شاهد* حاوی حلال و تمام واکنشگرهای در تجزیه، بجز نمونه است.**

شاهدها همچنین به تجزیه‌گر این امکان را می‌دهند تا داده‌های تیتراسیون برای حجم واکنشگر لازم راکه باعث تغییر رنگ شناساگر در منطقهٔ پایانی می‌شود، تصحیح کند.

### تغییر در اندازهٔ نمونه

مثال ۵ـ۱ نشان می‌دهد که اثر خطای ثابت با افزایش اندازهٔ اندازه‌گیری کاهش می‌یابد. بنابراین، خطاهای ثابت را اغلب می‌توان با تغییر اندازهٔ نمونه آشکار ساخت.

## ۵ ب. کاربرد آمار در ارزیابی داده‌ها

آزمایشگرها برای بهترکردن قضاوتهای خود دربارهٔ کیفیت اندازه‌گیریهای تجربی از محاسبات آماری استفاده می‌کنند. متداولترین کاربردهای آماری در شیمی تجزیه عبارت‌اند از:

۱. تصمیم‌گیری دربارهٔ اینکه آیا یک مقدار دورافتاده در مجموعه‌ای از اندازه‌گیریهای تکراری نتیجهٔ یک خطای بزرگ است و باید حذف شود یا اینکه قسمتی صحیح از جمعیت است که باید در محاسبهٔ میانگین برای مجموعه نگه‌داشته شود.

۲. تعریف فاصله حول میانگین یک مجموعه که می‌توان انتظار داشت میانگین جمعیت را در درون آن با احتمال معینی پیدا کرد.

۳. تعیین تعداد اندازه‌گیریهای تکراری لازم برای اطمینان از اینکه یک میانگین تجربی در درون فاصلهٔ از پیش تعیین‌شده‌ای حول میانگین جمعیت (با احتمال معینی) قرار گیرد.

۴. برآورد احتمال اینکه (الف) یک میانگین تجربی و یک مقدار واقعی یا (ب) دو میانگین تجربی متفاوت‌اند، یعنی آیا تفاوت واقعی است یا به‌سادگی نتیجهٔ خطای تصادفی است. این آزمون به‌ویژه در تعیین خطاهای سیستماتیک و تعیین اینکه آیا دو نمونه می‌توانند از منبع یکسانی آمده باشند مهم است.

۵. مورد عمل قراردادن داده‌های درجه‌بندی.

هر یک از این کاربردها را در بخشهای زیر بررسی می‌کنیم.

### ۵ ب ـ ۱. خطاهای بزرگ؛ ردکردن دورافتاده‌ها

هنگامی‌که مجموعه‌ای از داده‌ها حاوی نتیجهٔ دورافتاده‌ای باشد که تفاوت آن با میانگین زیاد به نظر آید، باید تصمیم گرفت که آیا آن‌را نگه داشت یا رد کرد. انتخاب معیار برای رد یک نتیجهٔ مشکوک خطرات خود را دارد. در صورتی‌که استاندارد سختی درنظر بگیریم که رد یک اندازه‌گیری مشکوک را مشکل سازد، خطر نگهداری نتایجی را می‌پذیریم که نادرست‌اند و اثر زیادی بر میانگین داده‌ها دارند. در صورتی‌که حدود ملایمی روی دقت بگذاریم و رد نتیجه‌ای را آسان سازیم، احتمالاً نتایجی را حذف می‌کنیم که در واقع به مجموعه تعلق دارند و بنابراین بایاسی در داده‌ها وارد می‌کنند. این واقعیت تأسف‌بار وجود دارد که هیچ قاعدهٔ کلی برای جواب به سؤال رد یا قبول وجود ندارد [۳].

#### آزمون Q

آزمون $Q$، یک آزمون آماری ساده است که کاربرد گسترده‌ای دارد [۴]. در این آزمون مقدار مطلق تفاوت $d$ بین نتیجهٔ مشکوک $x_q$ و نزدیکترین همسایهٔ آن $x_n$ بر گسترهٔ $w$ کل مجموعه تقسیم می‌شود تا کمیت $Q_{\text{exp}}$ را به دست دهد:

$$Q_{exp} = \frac{d}{w} = \frac{|x_q - x_n|}{|x_1 - x_n|} \quad (۵-۲)$$

---

**آزمون $Q$**

**به طوری‌که در زیر نشان داده شده است، داده‌ها را به ترتیب صعودی مرتب کنید تا دورافتاده و نزدیکترین همسایهٔ آنرا انتخاب کنید.**

---

سپس این نسبت را با مقادیر رد $Q_{crit}$ مشاهده شده در جدول ۵-۱ مقایسه کنید. در صورتی‌که $Q_{exp}$ بزرگتر از $Q_{crit}$ باشد، نتیجهٔ مشکوک را می‌توان با درجهٔ اطمینان نشان داده‌شده (شکل ۵-۲ را ببینید) رد کرد.

### مثال ۵-۲

تجزیهٔ یک نمونهٔ کلسیت درصد CaO را برابر ۵۵٫۹۵، ۵۶٫۰۰، ۵۶٫۰۴، ۵۶٫۰۸ و ۵۶٫۲۳ به دست داد. آخرین مقدار غیرعادی به نظر می‌رسد؛ باید آن‌را نگه داریم یا رد کنیم؟

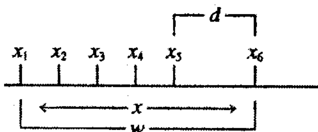
تفاوت بین ۵۶٫۲۳ و ۵۶٫۰۸ برابر ۰٫۱۵٪ است. گستره (۵۵٫۹۵ − ۵۶٫۲۳) برابر ۰٫۲۸٪ است. بنابراین،

$$Q_{exp} = \frac{۵۶٫۲۳ - ۵۶٫۰۸}{۵۶٫۲۳ - ۵۵٫۹۵} = \frac{۰٫۱۵}{۰٫۲۸} = ۰٫۵۴$$

برای پنج اندازه‌گیری، $Q_{crit}$ در ۹۰٪ درجهٔ اطمینان ۰٫۶۴ است. از آنجا که ۰٫۶۴ > ۰٫۵۴، باید دورافتاده را نگه داریم.

### سایر آزمونهای آماری

چند آزمون آماری به عنوان معیارهایی برای رد یا نگهداری دورافتاده‌ها ابداع شده است. در




$d = x_6 - x_5$
$w = x_6 - x_1$
$Q_{exp} = d/w$
اگر $Q_{exp} > Q_{crit}$، $x_6$ حذف کنید

**شکل ۵-۲.** آزمون $Q$ برای دورافتاده‌ها

جدول ۵ـ۱ مقادیر بحرانی برای رد خارج‌قسمت $Q$*

| تعداد مشاهدات | $Q_{crit}$ (اگر $Q_{exp} > Q_{crit}$ رد کنید) اعتماد ٪۹۰ | اعتماد ٪۹۵ | اعتماد ٪ ۹۹ |
|---|---|---|---|
| ۳ | ۰٫۹۴۱ | ۰٫۹۷۰ | ۰٫۹۹۴ |
| ۴ | ۰٫۷۶۵ | ۰٫۸۲۹ | ۰٫۹۲۶ |
| ۵ | ۰٫۶۴۲ | ۰٫۷۱۰ | ۰٫۸۲۱ |
| ۶ | ۰٫۵۶۰ | ۰٫۶۲۵ | ۰٫۷۴۰ |
| ۷ | ۰٫۵۰۷ | ۰٫۵۶۸ | ۰٫۶۸۰ |
| ۸ | ۰٫۴۶۸ | ۰٫۵۲۶ | ۰٫۶۳۴ |
| ۹ | ۰٫۴۳۷ | ۰٫۴۹۳ | ۰٫۵۹۸ |
| ۱۰ | ۰٫۴۱۲ | ۰٫۴۶۶ | ۰٫۵۶۸ |

این‌گونه آزمونها، مانند آزمون $Q$، فرض بر این است که توزیع داده‌های جمعیت نرمال یا گوسی است. متأسفانه، این شرط را برای نمونه‌هایی که کمتر از حدود ۵۰ نتیجه دارند نمی‌توان ثابت یا رد کرد. در نتیجهٔ، قواعد آماری که برای توزیعهای نرمال داده‌ها کاملاً اعتمادپذیرند، هنگام اعمال در مورد نمونه‌های حاوی تنها چند داده، *باید با احتیاط زیاد به‌کار گرفته شوند.* جی. مندل در بحث مورد عمل قراردادن مجموعهٔ کوچکی از داده‌ها، می‌نویسد «آنهایی که بر این باورند می‌توانند مشاهدات را با مجوز آماری توسط به‌کارگیری قواعد آماری برای رد دورافتاده‌ها حذف کنند، به‌سادگی خود را فریب می‌دهند» [۵]. بنابراین، هنگامی‌که با نمونه‌های کوچکی سر و کار داریم، آزمونهای آماری برای رد دورافتاده‌ای باید تنها به عنوان کمک به قضاوت صحیح به‌کار گرفته شوند.

کاربرد کورکورانهٔ آزمونهای آماری برای نگهداری یا رد یک اندازه‌گیری مشکوک در مجموعهٔ کوچکی از داده‌ها به احتمال زیاد اعتمادپذیری بیشتری از یک تصمیم دلخواه ندارند. کاربرد قضاوت خوب مبتنی بر تجربهٔ زیاد با یک روش تجزیه‌ای معمولاً راه بهتری است. در خاتمه، تنها دلیل معتبر برای حذف نتیجه‌ای از یک مجموعهٔ کوچک از داده‌ها دانستن این امر است که اشتباهی در فرایند اندازه‌گیری رخ داده است. بدون این آگاهی، *عاقلانه است* که در رد یک *دورافتاده با احتیاط عمل* کنیم.

**هنگام رد داده‌ها به هر دلیلی با احتیاط عمل کنید.**

## پیشنهادات برای مورد عمل قراردادن دورافتاده‌ها

پیشنهادات برای مورد عمل قراردادن مجموعهٔ کوچکی از نتایج حاوی مقداری مشکوک به صورت زیر است:

۱. تمام داده‌های در ارتباط با نتیجهٔ دورافتاده‌ای را با دقت وارسی مجدد کنید تا ببینید آیا خطای بزرگ می‌تواند بر مقدار آن اثر بگذارد. این پیشنهاد به یک دفترچهٔ *یادداشت آزمایشگاهی مناسب نگه داشته‌شده که حاوی نمادگذاریهای دقیق و تمام مشاهدات است (بخش ۲۸ ط را ببینید)* نیاز دارد.

۲. در صورت امکان، وقتی را که می‌توانید نسبتاً از روش کار انتظار داشته باشید تا مطمئن شوید که نتیجهٔ دورافتاده در واقع مشکوک است، تخمین بزنید.

۳. در صورتی که نمونه و وقت کافی دارید، تجزیه را تکرار کنید. توافق بین داده‌های به دست آمدهٔ جدید با داده‌های مجموعهٔ اولیه که به نظر می‌رسد معتبر باشد، در تأیید رد دورافتاده‌ها کمک خواهد کرد. مضافاً، در صورتی‌که هنوز هم قرار است نگه‌داشته شود، نتیجهٔ مشکوک اثر کوچکتری بر میانگین مجموعهٔ بزرگتری از داده‌ها خواهد داشت.

۴. در صورتی‌که نتوانید داده‌های بیشتری جمع‌آوری کنید، آزمون $Q$ را به‌کار برید تا ببینید آیا نتیجهٔ مشکوک را براساس زمینه‌های آماری باید نگه‌داشت یا رد کرد.

۵. در صورتی که آزمون $Q$ نگهداری را نشان دهد، به جای میانگین گزارش میانه را بررسی کنید. میانه از این رو حسن زیادی دارد که امکان ضمیمه‌کردن تمام داده‌های در یک مجموعه را بدون اثر زاید از یک مقدار دورافتاده میسر می‌سازد. علاوه براین، میانهٔ یک مجموعهٔ به طور نرمال توزیع‌شدهٔ حاوی سه اندازه‌گیری، در مقایسه با میانگین مجموعه بعد از اینکه مقدار دورافتاده حذف شده باشد، برآورد بهتری در مقدار صحیح در اختیار می‌گذارد.

## ۵ ب ـ ۲. خطاهای تصادفی؛ حدود اطمینان

مقدار دقیق میانگین $\mu$ برای جمعیتی از داده‌ها را هرگز نمی‌توان دقیقاً تعیین کرد، زیرا چنین تعیینی مستلزم آن است که تعدادی نامتناهی از اندازه‌گیریها انجام شود. با وجود این، نظریهٔ آماری این اجازه را می‌دهد که حدودی حول یک میانگین تعیین‌شدهٔ تجربی $\bar{x}$ مشخص سازیم که میانگین واقعی $\mu$ با درجهٔ مشخصی از احتمال در درون آن قرار گیرد. این حدود را *حدود اطمینان* و فاصله‌ای را که تعیین می‌کنند *فاصلهٔ اطمینان* می‌نامند.

---

**حدود اطمینان فاصله‌ای را حول $\bar{x}$ که احتمالاً حاوی $\mu$ است، تعریف می‌کنند.**

---

اندازهٔ فاصلهٔ اطمینان که از انحراف استاندارد نمونه به دست می‌آید به این امر که با چه صحّتی $s$ را می‌دانیم بستگی دارد، یعنی فکر می‌کنیم چه اندازه انحراف استاندارد ما با انحراف استاندارد واقعی نزدیک است. در صورتی‌که دلیل داریم تصور کنیم که $s$ تقریب خوبی از $\sigma$ است، در این صورت فاصلهٔ اطمینان می‌تواند به مقدار قابل توجهی باریکتر از زمانی باشد که برآورد $s$ براساس تنها دو یا سه تکرار استوار است.

### فاصلهٔ اطمینان هنگامی‌که $s$ تقریب خوبی از $\sigma$ است

یک سری از پنج منحنی خطای نرمال در شکل ۵ـ۳ نشان داده شده است. در هر منحنی، فراوانی نسبی به صورت تابعی از کمیت $z$ (معادلهٔ ۴ـ۶) که انحراف از میانگین برحسب *واحد انحراف استاندارد* جمعیت *است*، رسم شده است. ناحیهٔ تیره در هر منحنی بین مقادیر $-z$ و $+z$ که در سمت چپ و راست منحنی نشان داده شده‌اند، قرار دارد. اعداد در درون ناحیه‌های تیره درصدهای مساحت کل زیر منحنی‌اند که در این مقادیر $z$ ضمیمه شده‌اند. مثلاً، به طوری‌که در منحنی بالایی نشان داده شده است، ٪۵۰ مساحت زیر هر منحنی گوسی بین $-۰٫۶۷\sigma$ و $+۰٫۶۷\sigma$ قرار می‌گیرد. به ترتیب از بالا به پایین، مشاهده می‌کنیم که ٪۸۰ مساحت کل بین $-۱٫۲۹\sigma$ و $+۱٫۲۹\sigma$ و ٪۹۰ بین $-۱٫۶۴\sigma$ و $+۱٫۶۴\sigma$ قرار دارد. رابطه‌هایی این چنین اجازه می‌دهند تا گستره‌ای از مقادیر را حول یک اندازه‌گیری تعریف کنیم که میانگین واقعی محتملاً با احتمال معینی در درون آن قرار می‌گیرد، *مشروط بر اینکه تخمین خوبی از* $\sigma$ *در دست داشته باشیم*. مثلاً، می‌توانیم فرض کنیم که ۹۰ بار از ۱۰۰ بار، میانگین واقعی، $\mu$، در درون $\pm۱٫۶۴\sigma$ از هر اندازه‌گیری تک که انجام می‌دهیم (شکل ۵ـ۳ را ببینید) قرار می‌گیرد. در اینجا، *درجهٔ اطمینان* ٪۹۰ و *فاصلهٔ اطمینان* $\pm z\sigma = \pm۱٫۶۴\sigma$ است.

---

**درجهٔ اطمینان احتمال بیان‌شده به صورت درصد است.**

**حدود اطمینان (CL) مقادیر بالا و پایین یک اندازه‌گیری‌اند که در فاصلهٔ اطمینان آن محدود می‌شوند.**

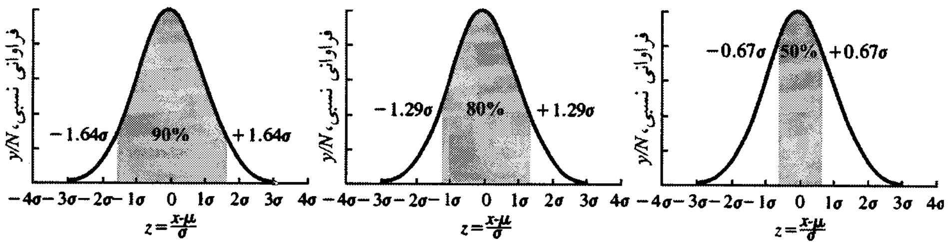
---

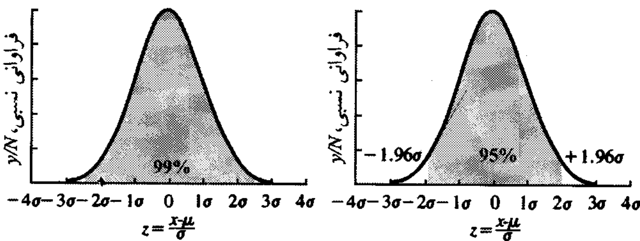
با نوآرایی معادلهٔ ۴ـ۶ رابطه‌ای کلی برای *حدود اطمینان* (CL) یک اندازه‌گیری تک به دست می‌آوریم. (به خاطر داشته باشید که $z$ می‌تواند مقادیر مثبت یا منفی داشته باشد.) بنابراین،

$$\text{CL} = x \pm z\sigma \quad \text{برای } \mu \qquad (۵\text{ـ}۳)$$

| تعداد اندازه‌گیریهای میانگین گرفته‌شده | اندازهٔ نسبی فاصلهٔ اطمینان |
|---|---|
| ۱ | ۱٫۰۰ |
| ۲ | ۰٫۷۱ |
| ۳ | ۰٫۵۸ |
| ۴ | ۰٫۵۰ |
| ۵ | ۰٫۴۵ |
| ۶ | ۰٫۴۱ |
| ۱۰ | ۰٫۳۲ |

درجهٔ اطمینان




**شکل ۵ـ۳.** مساحتهای زیر منحنی گوسی برای مقادیر مختلف $z \pm$

برای میانگین $N$ اندازه‌گیری، خطای استاندارد میانگین، $\sigma / \sqrt{N}$ (معادلهٔ ۴ـ۹) به جای $\sigma$ به‌کار گرفته می‌شود. یعنی،

$$\text{CL} = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} \quad \text{برای } \mu \qquad (۴\text{ـ}۵)$$

مقادیر برای $z$ در درجه‌های اطمینان مختلف در جدول ۵ـ۲ آمده است.

جدول ۵ـ۲ درجه‌های اطمینان برای مقادیر مختلف $z$

| درجه‌های اطمینان، ٪ | z |
|---|---|
| ۵۰ | ۰٫۶۷ |
| ۶۸ | ۱٫۰۰ |
| ۸۰ | ۱٫۲۹ |
| ۹۰ | ۱٫۶۴ |
| ۹۵ | ۱٫۹۶ |
| ۹۶ | ۲٫۰۰ |
| ۹۹ | ۲٫۵۸ |
| ۹۹٫۷ | ۳٫۰۰ |
| ۹۹٫۹ | ۳٫۲۹ |

## مثال ۵ـ۳

حدود اطمینان ٪۸۰ و ٪۹۵ را برای (الف) قلم اول (۱٫۸۰ ppm Hg) در مثال ۴ـ۳، و (ب) مقدار میانگین (۱٫۶۷ ppm Hg) برای نمونهٔ ۱ در همین مثال محاسبه کنید. فرض کنید که در هر قسمت، $s \rightarrow \sigma = ۰٫۱۰$

(الف) با توجه به جدول ۵ـ۲ مشاهده می‌کنیم که $z$ برابر است با ۱٫۲۹ و ۱٫۹۶ برای دو درجهٔ اطمینان.

با جایگزینی در معادلهٔ ۵ـ۴ داریم:

$$۸۰\%\ \mathrm{CL} = ۱٫۸۰ \pm \frac{۱٫۲۹ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{۱}} = ۱٫۸۰ \pm ۰٫۱۳$$

$$۹۵\%\ \mathrm{CL} = ۱٫۸۰ \pm \frac{۱٫۹۶ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{۱}} = ۱٫۸۰ \pm ۰٫۲۰$$

با توجه به این محاسبات، نتیجه می‌گیریم که با شانس ۸۰ از ۱۰۰، $\mu$، میانگین جمعیت (و، در غیاب *خطای سیستماتیک*، مقدار واقعی) در فاصلهٔ بین ۱٫۶۷ و ۱٫۹۳ ppm Hg قرار می‌گیرد. مضافاً، ٪۹۵ شانس وجود دارد که در فاصلهٔ بین ۱٫۶۰ و ۲٫۰۰ ppm Hg قرار گیرد.

(ب) برای سه اندازه‌گیری

$$۸۰\%\ \mathrm{CL} = ۱٫۶۷ \pm \frac{۱٫۲۹ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{۳}} = ۱٫۶۷ \pm ۰٫۰۷$$

$$۹۵\%\ \mathrm{CL} = ۱٫۶۷ \pm \frac{۱٫۹۶ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{۳}} = ۱٫۶۷ \pm ۰٫۱۱$$

بنابراین، ۸۰ بار شانس در ۱۰۰ بار وجود دارد که میانگین جمعیت در فاصلهٔ از ۱٫۶۰ تا ۱٫۷۴ ppm Hg و ۹۵ بار شانس در ۱۰۰ بار که بین ۱٫۵۶ و ۱٫۷۸ ppm Hg قرار گیرد.

### مثال ۵ـ۴

چند اندازه‌گیری تکراری از نمونهٔ ۱ در مثال ۴ـ۳ لازم است تا فاصلهٔ اطمینان ۹۵٪ به ۰٫۰۷± ppm Hg کاهش یابد؟

فاصلهٔ اطمینان (CI) با عبارت دوم در سمت راست معادلهٔ ۵ـ۴ داده شده است ($CI = \pm z\,\sigma/\sqrt{N}$). بنابراین

$$CI = \pm ۰٫۰۷ = \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = \pm \frac{۱٫۹۶ \times ۰٫۱۰}{\sqrt{N}}$$

$$\sqrt{N} = \pm \frac{۱٫۹۶ \times ۰٫۱۰}{۰٫۰۷} = \pm ۲٫۸۰$$

$$N = (\pm ۲٫۸)^۲ = ۷٫۸$$

نتیجه می‌گیریم که هشت اندازه‌گیری شانس کمی بهتر از ۹۵٪ را برای قرارگرفتن میانگین جمعیت در محدودهٔ ۰٫۰۷ ppm ± میانگین تجربی در اختیار می‌گذارد.

با توجه به معادلهٔ ۵ـ۴ درمی‌یابیم که فاصلهٔ اطمینان برای هر تجزیه را می‌توان با انجام چهار اندازه‌گیری نصف کرد. شش اندازه‌گیری فاصله را با ضریبی از ۴ تنگتر خواهد کرد و الی آخر. به‌سرعت به نقطه‌ای از کاهش برگشتها در به دست آوردن داده‌های اضافی می‌رسیم. معمولاً از مزیت بهرهٔ نسبتاً بزرگ به دست‌آمده توسط دو تا چهار اندازه‌گیری بهره می‌گیریم ولی به‌ندرت زمان لازم برای افزایشهای بیشتر در اطمینان را در اختیار داریم.

لازم است در تمام اوقات به خاطر داشته باشیم که فاصله‌های اطمینان مبتنی بر معادلهٔ ۵ـ۴ *تنها در غیاب بایاس و تنها هنگامی‌که بتوانیم فرض کنیم* $s \cong \sigma$ *اعمال‌پذیر است.*

### فاصلهٔ اطمینان هنگامی‌که $\sigma$ نامعلوم است

اغلب با محدودیتهای زمانی یا مقدار نمونهٔ در دسترس مواجه‌ایم که ما را از تخمین صحیح $\sigma$ باز می‌دارند. در چنین مواردی، یک مجموعهٔ تک از اندازه‌گیریهای تکراری باید نه تنها میانگین، بلکه تخمینی از دقت را نیز در اختیار بگذارد. به طوری‌که قبلاً نشان دادیم، $s$ محاسبه‌شده از مجموعهٔ کوچکی از داده‌ها ممکن است کاملاً نامطمئن باشد. بنابراین، حدود اطمینان، هنگامی‌که تخمین خوبی از $\sigma$ در دسترس نباشد، اساساً پهنتر است.

برای در نظر گرفتن تغییرپذیری $s$، پارامتر آماری مهم $t$ را باید به‌کار گیریم که دقیقاً مانند $z$ تعریف می‌شود (معادلهٔ ۴ـ۶) به استثنای اینکه $s$ جایگزین $\sigma$ می‌شود:

$$t = \frac{x - \mu}{s} \qquad (۵-۵)$$

مانند $z$ در معادلهٔ ۵ـ۴، $t$ به درجهٔ اطمینان مورد نظر بستگی دارد. ولی $t$ به تعداد درجات آزادی در محاسبهٔ $s$ نیز بستگی دارد. مقادیر $t$ برای چند درجهٔ آزادی در جدول ۵ـ۳ داده شده است. جدولهای مفصلتری در دستینه‌های آمار و ریاضی یافت می‌شود. توجه کنید همچنان که تعداد درجات آزادی به نامتناهی نزدیک می‌شود، $t \rightarrow z$.

حدود اطمینان برای میانگین $\bar{x}$ از $N$ اندازه‌گیری تکراری را می‌توان از $t$ به وسیلهٔ معادله‌ای مشابه با معادلهٔ ۵ـ۴ به دست آورد:

$$\mu \text{ برای } CL = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} \qquad (۶-۵)$$

---

**آمار $t$ را اغلب $t$ دانشجویی می‌نامند. دانشجو نامی بود که دبلیو.اس.گوزت هنگام نوشتن مقالهٔ کلاسیک روی $t$ در مجلهٔ *Biometrika,* 1908, 6,1 به کار برد. گوزت توسط کارخانه‌ای استخدام شد تا نتایج تعیینهای محتوای الکل را در محصولات آنها به‌طور آماری تجزیه کند. در نتیجهٔ این کار، وی عمل آماری مشهور فعلی مجموعه‌های کوچک داده‌ها را کشف کرد. برای جلوگیری از افشای اسرار بازرگانی استخدام‌کنندهٔ خود، گوزت مقاله را تحت نام دانشجو منتشر کرد.**

**به خاطر داشته باشید که تعداد درجات آزادی برابر با $N$ نیست.**

---

## مثال ۵ـ۵

شیمیدانی داده‌های زیر را برای محتوای الکل نمونه‌ای از خون به دست آورد: درصد $C_2H_5OH$ : ۰٫۰۸۴، ۰٫۰۸۹ و ۰٫۰۷۹. حدود اطمینان ٪۹۵ را برای میانگین با فرضهای زیر محاسبه کنید: (الف) هیچ دانش اضافی دربارهٔ دقت روش موجود نیست، و (ب) براساس تجربهٔ قبلی، می‌دانیم که $s \rightarrow \sigma =$ ۰٫۰۰۵٪ $C_2H_5OH$.

(الف)

$$\Sigma x_i = ۰٫۰۸۴ + ۰٫۰۸۹ + ۰٫۰۷۹ = ۰٫۲۵۲$$

$$x \Sigma_i^۲ = ۰٫۰۰۷۰۵۶ + ۰٫۰۰۷۹۲۱ + ۰٫۰۰۶۲۴۱ = ۰٫۰۲۱۲۱۸$$

$$s = \sqrt{\frac{۰٫۰۲۱۲۱۸ - (۰٫۲۵۲)^۲ / ۳}{۳ - ۱}} = ۰٫۰۰۵۰ \% \; C_2H_5OH$$

در اینجا، $\bar{x} =$ ۰٫۲۵۲ / ۳ = ۰٫۰۸۴. در جدول ۵ـ۳ نشان داده شده است که برای دو درجهٔ آزادی و اطمینان ٪۹۵، $t =$ ۴٫۳۰. بنابراین،

$$95\%\ CL = \bar{x} \pm \frac{ts}{\sqrt{N}} = ۰٫۰۸۴ \pm \frac{۴٫۳۰ \times ۰٫۰۰۵۰}{\sqrt{۳}} = ۰٫۰۸۴ \pm ۰٫۰۱۲\%\ C_2H_5OH$$

$$95\%\ CL = \bar{x} \pm \frac{z\sigma}{\sqrt{N}} = ۰٫۰۸۴ \pm \frac{۱٫۹۶ \times ۰٫۰۰۵۰}{\sqrt{۳}} = ۰٫۰۸۴ \pm ۰٫۰۰۶\%\ C_2H_5OH$$

توجه کنید که آگاهی مطمئنی از $\sigma$، فاصلهٔ اطمینان را به مقدار قابل توجهی کاهش می‌دهد.

### ۵ ب ـ ۳. مقایسهٔ میانگین با مقدار واقعی

به طوری‌که در بخش ۵ الف ـ ۴ مشاهده شد، بهترین راه برای آشکارسازی خطای سیستماتیک در یک روش تجزیه این است که مادهٔ مرجع استاندارد را تجزیه و نتیجه را با مقدار پذیرفته‌شده برای غلظت مقایسه کنند. در صورتی‌که تفاوتی بین این دو مقدار وجود داشته باشد، باید تصمیم بگیریم که آیا نتایج از بایاس در روش یا از خطای تصادفی در روش است. آمار قضاوتهای از این نوع را بهتر می‌کند.

آزمونهای آماری شامل مقایسهٔ دو داده همگن براساس فرضیهٔ صفر استوارند که فرض می‌شود کمیتهای مورد مقایسه یکسان‌اند. سپس احتمال تفاوتهای مشاهده شده که به صورت نتیجه‌ای از خطای تصادفی ظاهر می‌شود، از نظریهٔ آماری محاسبه می‌گردد. معمولاً، در صورتی‌که تفاوت مشاهده شده بزرگتر یا مساوی با تفاوتی باشد که ۵ بار در ۱۰۰ بار (درجهٔ احتمال ٪۵) روی می‌دهد، فرضیهٔ صفر مشکوک درنظر گرفته می‌شود و تفاوت بامعنی مورد قضاوت قرار می‌گیرد. سایر درجات احتمال، مانند ۱ در ۱۰۰ یا ۱۰ در ۱۰۰ را، بسته به قطعیت مورد نظر در قضاوت، نیز می‌توان پذیرفت.

---

**در آمار، در فرضیهٔ صفر فرض می‌شود که دو نتیجهٔ مشاهده شده یکسان‌اند و هر تفاوت عددی بین آنها نتیجهٔ خطای تصادفی است.**

---

برای مقایسهٔ نتایج از یک روش تجزیه‌ای با آنچه که تصور می‌شود مقدار واقعی باشد، تفاوت $\bar{x} - \mu$ را محاسبه می‌کنیم، که در آن $\bar{x}$ میانگین تجربی و $\mu$ میانگین جمعیت، یا مقدار واقعی است. سپس این تفاوت با تفاوتی که می‌تواند با خطای تصادفی به وجود آید، مقایسه می‌شود. در صورتی‌که تفاوت مشاهده شده کمتر از مقدار محاسبه شده برای یک درجهٔ احتمال برگزیده باشد، فرضیهٔ صفر را که $\bar{x}$ و $\mu$ یکسان‌اند نمی‌توان رد کرد. یعنی، هیچ خطای سیستماتیک مهمی تأیید نشده است. با وجود این، شایان توجه است که این عبارت نمی‌گوید که خطای سیستماتیک وجود ندارد. این عبارت تنها می‌رساند در صورتی‌که بایاسی موجود باشد، به‌حدی کوچک است که نمی‌توان آن‌را در درجهٔ اطمینان مورد نظر آشکارسازی کرد. در

صورتی‌که $\bar{x} - \mu$ به طور قابل توجهی بزرگتر از مقدار مورد انتظار یا بحرانی باشد، باید فرض کنیم که تفاوت واقعی است و روش از بایاس رنج می‌برد.

---

**تنها راه برای تصمیم‌گیری آماری اینکه میانگین با مقدار واقعی تفاوت دارد این است کـه فـرضیهٔ صفر را با احتمال معینی رد کنیم.**

---

مقدار بحرانی برای رد فرضیهٔ صفر مبتنی بر آمار $t$ تشریح‌شده در بخش قبلی است. بـرای به دست آوردن مقدار بحرانی مورد نظر، معادلهٔ ۵ـ۶ را به صورت زیر نوآرایی می‌کنیم

$$\boxed{\bar{x} - \mu = \pm\frac{ts}{\sqrt{N}}} \qquad (۵\text{ـ}۷)$$

که در آن $N$ تعداد اندازه‌گیریهای تکراری به‌کار رفته در آزمون است. در صورتی‌که تخمین خوبی از $\sigma$ در دسترس باشد، معادلهٔ ۵ـ۷ را می‌توان با جایگزین‌کردن $z$ به جای $t$، و $\sigma$ به جای $s$ تعدیل کرد.

**مثال ۵ـ۶**

روش جدیدی برای تعیین سریع گوگرد در نفت بر روی نمونه‌ای معلوم از روش تهیهٔ آن که حاوی S٪۱۲۳ر۰ بود، مورد آزمون قرار گرفت. نتایج برای درصد گوگرد به صورت زیر بود:
۱۱۲ر۰، ۱۱۸ر۰، ۱۱۵ر۰ و ۱۱۹ر۰ . آیا داده‌ها بایاسی را در روش نشان می‌دهند؛

$$\Sigma x_i = ۰٫۱۱۲ + ۰٫۱۱۸ + ۰٫۱۱۵ + ۰٫۱۱۹ = ۰٫۴۶۴$$

$$\bar{x} = ۰٫۴۶۴/۴ = ۰٫۱۱۶\%\ \text{S}$$

$$\bar{x} - \mu = ۰٫۱۱۶ - ۰٫۱۲۳ = -۰٫۰۰۷\%\ \text{S}$$

برای به دست آوردن $s$، از معادلهٔ ۴ـ۸ استفاده می‌کنیم. بنابراین،

$$\Sigma x_i^۲ = ۰٫۰۱۲۵۴۴ + ۰٫۰۱۳۹۲۴ + ۰٫۰۱۳۲۲۵ + ۰٫۰۱۴۱۶۱ = ۰٫۰۵۳۸۵۴$$

$$s = \sqrt{\frac{۰٫۰۵۳۸۵۴ - (۰٫۴۶۴)^۲/۴}{۴ - ۱}} = \sqrt{\frac{۰٫۰۰۰۰۳۰}{۳}} = ۰٫۰۰۳۲$$

با توجه به جدول ۵ـ۳، مشاهده می‌کنیم که در درجهٔ اطمینان ٪۹۵، $t$ مقداری برابر ۱۸ر۳ برای سه درجهٔ آزادی دارد. بنابراین،

$$\frac{ts}{\sqrt{۴}} = \frac{۳٫۱۸ \times ۰٫۰۰۳۲}{\sqrt{۴}} = \pm ۰٫۰۰۵۱$$

می‌توان انتظار داشت یک میانگین تجربی با ۰٫۰۰۵۱± یا نه بیشتر از فراوانی ۵ بار در ۱۰۰ منحرف شود. بنابراین، اگر نتیجه بگیریم که ۰٫۰۰۷ = $\mu - \overline{x}$ تفاوت قابل توجهی است، و خطای سیستماتیک وجود دارد، به طور متوسط کمتر از ۵ مرتبه در ۱۰۰ در اشتباهیم.

چنانچه با استفاده از مقداری برای $t$ در درجهٔ اطمینان ٪۹۹ محاسبهٔ مشابهی انجام دهیم، $ts / \sqrt{N}$ مقداری برابر ۰٫۰۰۹۳ خواهد داشت. بنابراین، اگر اصرار داشته باشیم که بیش از ۱ بار در ۱۰۰ بار در اشتباه نباشیم، باید نتیجه بگیریم که هیچ تفاوتی بین نتایجی که *نشان داده شده است*، وجود ندارد. توجه کنید که این بیان با اینکه بگوییم خطای سیستماتیکی وجود ندارد تفاوت دارد.

**هنگامی‌که از این آزمونها استفاده می‌کنیم باید درجهٔ اطمینان را ذکر کنیم.**

**جدول ۵ـ۳** مقادیر $t$ برای درجه‌های مختلف اطمینان

| درجات آزادی | درجهٔ اطمینان | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | ٪۸۰ | ٪۹۰ | ٪۹۵ | ٪۹۹ | ٪۹۹٫۸ |
| ۱ | ۳٫۰۸ | ۶٫۳۱ | ۱۲٫۷ | ۶۳٫۷ | ۳۱۸ |
| ۲ | ۱٫۸۹ | ۲٫۹۲ | ۴٫۳۰ | ۹٫۹۲ | ۲۲٫۳ |
| ۳ | ۱٫۶۴ | ۲٫۳۵ | ۳٫۱۸ | ۵٫۸۴ | ۱۰٫۲ |
| ۴ | ۱٫۵۳ | ۲٫۱۳ | ۲٫۷۸ | ۴٫۶۰ | ۷٫۱۷ |
| ۵ | ۱٫۴۸ | ۲٫۰۲ | ۲٫۵۷ | ۴٫۰۳ | ۵٫۸۹ |
| ۶ | ۱٫۴۴ | ۱٫۹۴ | ۲٫۴۵ | ۳٫۷۱ | ۵٫۲۱ |
| ۷ | ۱٫۴۲ | ۱٫۹۰ | ۲٫۳۶ | ۳٫۵۰ | ۴٫۷۸ |
| ۸ | ۱٫۴۰ | ۱٫۸۶ | ۲٫۳۱ | ۳٫۳۶ | ۴٫۵۰ |
| ۹ | ۱٫۳۸ | ۱٫۸۳ | ۲٫۲۶ | ۳٫۲۵ | ۴٫۳۰ |
| ۱۰ | ۱٫۳۷ | ۱٫۸۱ | ۲٫۲۳ | ۳٫۱۷ | ۴٫۱۴ |
| ۱۵ | ۱٫۳۴ | ۱٫۷۵ | ۲٫۱۳ | ۲٫۹۵ | ۳٫۷۳ |
| ۲۰ | ۱٫۳۲ | ۱٫۷۲ | ۲٫۰۹ | ۲٫۸۴ | ۳٫۵۵ |
| ۳۰ | ۱٫۳۱ | ۱٫۷۰ | ۲٫۰۴ | ۲٫۷۵ | ۳٫۳۸ |
| ۶۰ | ۱٫۳۰ | ۱٫۶۷ | ۲٫۰۰ | ۲٫۶۶ | ۳٫۲۳ |
| ∞ | ۱٫۲۹ | ۱٫۶۴ | ۱٫۹۶ | ۲٫۵۸ | ۳٫۰۹ |

### ۵ ب ـ ۴. مقایسهٔ دو میانگین تجربی

نتایج تجزیه‌های شیمیایی را اغلب برای تعیین اینکه آیا دو ماده یکسان‌اند به‌کار می‌گیرند. در اینجا، شیمیدان باید قضاوت کند که آیا تفاوت در میانگین دو مجموعه از تجزیه‌های یکسان واقعی است و گواه این است که نمونه‌ها متفاوت‌اند و یا اینکه تفاوت به‌سادگی نتیجهٔ خطاهای تصادفی در دو مجموعه است. برای نشان‌دادن این امر، فرض می‌کنیم که $N_1$ تجزیهٔ تکراری از مادهٔ ۱، مقدار میانگینی برابر $\bar{x}_1$ و $N_2$ تجزیهٔ از مادهٔ ۲ به دست آمده با همان روش مقدار میانگینی برابر $\bar{x}_2$ به دست داده در صورتی‌که داده‌ها به طریق یکسانی جمع‌آوری شوند، معمولاً می‌توان فرض کرد که انحراف استاندارد دو مجموعه از اندازه‌گیریها یکی است و معادلهٔ ۵ ـ۷ را تعدیل کرد تا این امر را درنظر گیرد که یک مجموعه از نتایج، به جای مقایسه با میانگین واقعی داده‌ها، $\mu$، با یک مجموعهٔ دوم مقایسه شود.

در این مورد، مانند مورد قبل، از فرضیهٔ صفر که نمونه‌ها یکسان‌اند و تفاوت مشاهده‌شده در نتایج $(\bar{x}_1 - \bar{x}_2)$ نتیجهٔ خطاهای نامعینی است، کمک می‌گیریم. برای آزمون این فرضیه به طریق آماری، تعدیلی از معادلهٔ ۵ ـ۷ را به‌کار می‌گیریم که شکل زیر را به خود می‌گیرد:

$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = t s_{\text{ادغام‌شده}} \sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} \qquad (۵ـ۸)$$

که در آن $s_{\text{ادغام‌شده}}$ انحراف استاندارد ادغام‌شدهٔ نمونه است که در مثال ۴-۳ به دست آمد [۶].

مقادیر عددی برای عبارت سمت راست در معادلهٔ ۵ ـ ۸ با استفاده از $t$ برای درجهٔ اطمینان خاص مورد نظر محاسبه می‌شود. تعداد درجات آزادی برای به دست آوردن $t$ در جدول ۵ ـ۳ برابر $N_1 + N_2 - 2$ است. در صورتی‌که تفاوت تجربی $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ کوچکتر از مقدار محاسبه‌شده باشد، فرضیهٔ صفر رد نمی‌شود و تفاوت مهمی بین میانگینها تأیید نشده است. یک تفاوت تجربی بزرگتر از مقدار محاسبه‌شده از $t$ نشان می‌دهد که تفاوت قابل توجهی بین میانگینها وجود دارد.

در صورتی که تخمین خوبی از $\sigma$ در دسترس باشد، معادلهٔ ۵ ـ۸ را می‌توان با واردکردن $z$ به جای $t$ و $\sigma$ به‌جای $s$ تعدیل کرد.

### مثال ۵ـ۷

دو بشکهٔ شراب برای محتوای الکل آنها جهت تعیین اینکه آیا دو بشکه از منابع متفاوتی‌اند تجزیه شد. براساس شش تجزیه، مشخص شد که محتوای میانگین بشکهٔ اول ٪۱۲٫۶۱ اتانول است. چهار تجزیه از بشکهٔ دوم، میانگینی برابر ٪۱۲٫۵۳ الکل به دست داد. ده تجزیه با هم مقدار ادغام‌شده‌ای برای $s$ برابر ٪۰٫۰۷۰ به دست دادند. آیا داده‌ها تفاوتی بین شرابها نشان می‌دهند؟

در اینجا معادلهٔ ۵ـ۸ را با استفاده از $t$ برای هشت درجهٔ آزادی (۲ − ۱۰) به‌کار می‌گیریم. در درجهٔ اطمینان ٪۹۵،

$$\pm ts\sqrt{\frac{N_1 + N_2}{N_1 N_2}} = \pm ۲٫۳۱ \times ۰٫۰۷۰ \sqrt{\frac{۶ + ۴}{۶ \times ۴}} = \pm ۰٫۱۰\%$$

تفاوت مشاهده‌شده برابر است با

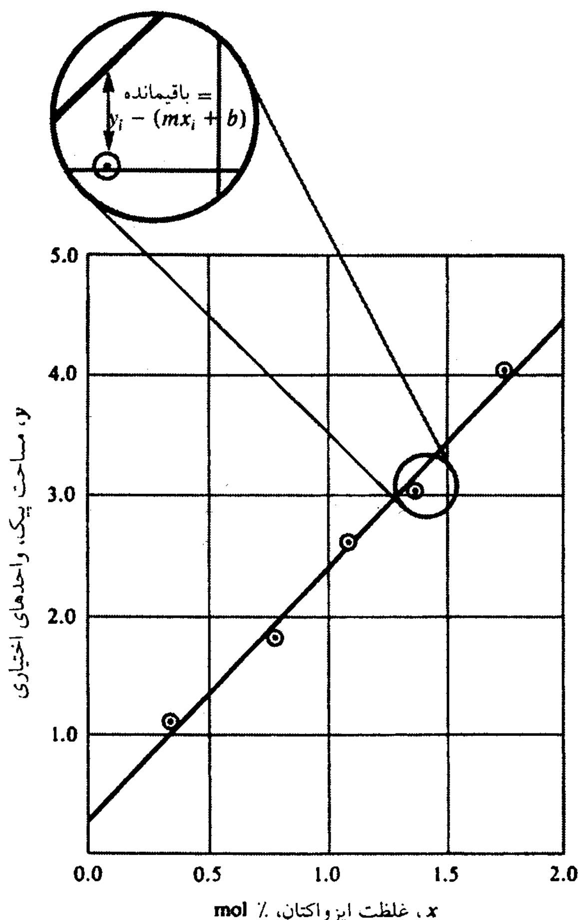
$$\bar{x}_1 - \bar{x}_2 = ۱۲٫۶۱ - ۱۲٫۵۳ = ۰٫۰۸\%$$

هر پنج مرتبه در ۱۰۰، خطای تصادفی مسئول خطایی به بزرگی ٪۰٫۱۰ خواهد بود. بنابراین، در درجهٔ اطمینان ٪۹۵، تفاوتی در محتوای الکل شراب مشاهده نمی‌شود.

در مثال ۵ـ۷، تفاوت قابل توجهی بین دو شراب در درجهٔ اطمینان ٪۹۵ آشکارسازی نشد. توجه کنید این بیان هم‌ارز با این نیست که بگوییم $\bar{x}_1$ برابر $\bar{x}_2$ است، و نه اینکه آزمونها تأیید می‌کنند که شرابها از منبع یکسانی می‌آیند. در واقع، ممکن است یک شراب قرمز و دیگری سفید باشد. برای مشخص‌کردن یک احتمال قابل قبول که دو شراب از منبع یکسانی‌اند مستلزم این است که آزمون گسترده‌ای از سایر مشخصات، مانند مزه، رنگ، بو و ضریب شکست و همچنین تارتریک اسید، شکر و محتوای عنصر کم مقدار به عمل آوریم. در صورتی‌که تفاوتهای قابل توجهی توسط این آزمونها و سایر آزمونها آشکار نشود، در این‌صورت می‌توان قضاوت کرد که دو شراب منشأ مشترکی دارند. بنابراین، مشخص‌ساختن یک تفاوت قابل توجه توسط یک آزمون تک بسیار افشاگرانه‌تر از مشخص‌ساختن عدم وجود یک تفاوت است.

## ۵ ب ـ ۵. روش کمترین توانهای دوم برای به دست آوردن منحنیهای درجه‌بندی

بیشتر روشهای تجزیه‌ای براساس یک منحنی درجه‌بندی استوارند که در آن کمّیت اندازه‌گیری‌شدهٔ $y$ به صورت تابعی از غلظت معلوم $x$ یک سری استاندارد رسم می‌شود. یک منحنی درجه‌بندی نوعی جهت استفاده برای تعیین ایزواکتان در نمونه‌های هیدروکربن در شکل ۵ـ۴ نشان داده شده است. در اینجا، یک سری محلول حاوی غلظتهای معلومی از ایزواکتان با مخلوط‌کردن مقادیر دقیقاً معلومی از آنالیت و $n$ـهگزان تهیه شد. سپس این مخلوطها از درون یک ستون کروماتوگرافی عبور داده و مساحت زیر پیک ایزواکتان ثبت شد. نموداری از داده‌های حاصل در شکل ۵ـ۴ نشان داده شده است. طبق معمول (و مورد انتظار)، نمودار نزدیک به خط مستقیم است. با وجود این، توجه کنید که به علت خطاهای تصادفی در فرایند اندازه‌گیری، تمام داده‌ها دقیقاً روی خط قرار نمی‌گیرند. بنابراین، باید کوشش کنیم تا «بهترین» خط مستقیم را از



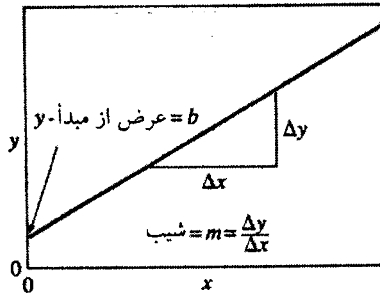

**شکل ۵-۴.** منحنی درجه‌بندی برای تعیین ایزواکتان در مخلوط هیدروکربن

نقاط به دست آوریم. یک فن آماری به نام روش *کمترین توانهای دوم* راهی را برای به دست‌آوردن یک معادله برای چنین خطی و برای مشخص‌ساختن عدم قطعیتهای همراه با کاربرد بعدی آن در اختیار می‌گذارد.

در استفاده از روش کمترین توانهای دوم، فرض می‌کنیم که یک رابطهٔ خطی بین مساحت پیکها ($y$) و غلظت آنالیت ($x$) وجود دارد که با رابطهٔ زیر داده می‌شود،

$$y = mx + b$$

که در آن $b$ عرض از مبدأ (مقدار $y$ هنگامی‌که $x$ صفر است) و $m$ شیب خط است. همچنین فرض




**شکل ۵ ـ ۵.** شیب ـ عرض از مبدأ از یک خط مستقیم

می‌کنیم که هر انحراف نقاط منفرد از خط مستقیم از خطا در اندازه‌گیری حاصل می‌شود. یعنی، فرض می‌کنیم استانداردهای به حد کافی دقیقی تهیه کرده‌ایم که خطاهای تصادفی در فرایند تهیه، در مقایسه با خطاهای در فرایند اندازه‌گیری، ناچیزند. معمولاً می‌توان این فرض را تحقق بخشید.

به طوری که در شکل ۵ ـ ۴ نشان داده شده است، انحراف عمودی هر نقطه از خط مستقیم را یک *باقیمانده* می‌نامند. خط تولیدشده توسط روش کمترین توانهای دوم خطی است که مجموع توانهای دوم باقیمانده‌ها را به حداقل می‌رساند. قبل از اینکه یک تجزیهٔ کمترین توانهای دوم انجام دهید، باید همیشه داده‌ها را رسم کنید تا مطمئن شوید که رابطه‌ای خطی بین متغیرها وجود دارد و مطمئن شوید که هیچ خطای بزرگی در داده‌های درجه‌بندی موجود نیست.

در اینجا جزئیات دربارهٔ تولید یک خط کمترین توانهای دوم را ذکر نمی‌کنیم، زیرا ممکن است یک ماشین حساب دستی یا رایانهٔ کوچکی در اختیار دارید که با فشاردادن چند کلید این محاسبه را انجام می‌دهد. برای افرادی که چنین وسیله‌ای در اختیار ندارند، روشی در پیوست ۶ برای تعیین خط مستقیم کمترین توانهای دوم و محاسبهٔ انحراف استاندارد نتایج مبتنی بر منحنی درجه‌بندی حاصل آمده است. با وجود این، باید اضافه کنیم که باید همیشه داده‌های درجه‌بندی خود را رسم کنید تا مطمئن شوید که واقعاً خطی است و مطمئن شوید که هیچ دورافتاده‌ای در بین داده‌ها وجود ندارد تا باعث تحریف معادلهٔ به دست آمده شود.

## ۵ ج. سؤالات و مسائل

*۵ ـ ۱. سه نوع خطای سیستماتیک را نام ببرید.

۵ ـ ۲. چگونه خطاهای سیستماتیک روشی را آشکارسازی می‌کنید؟

*۵ ـ ۳. چه نوع خطاهای سیستماتیک با تغییردادن اندازهٔ نمونه آشکارسازی می‌شود؟

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

۵ـ۴. یک روش تجزیه وزنهایی برای طلا به دست می‌دهد که ۳mg ر۰ کم‌اند. درصد خطای نسبی به‌وجود آمده توسط این عدم قطعیت را، در صورتی‌که وزن طلا در نمونه به صورت زیر باشد، محاسبه کنید:

*(الف) ۸۰۰ mg — *(ج) ۱۰۰ mg

(ب) ۵۰۰ mg — (د) ۲۵ mg

۵ـ۵. درنظر است روش تشریح‌شده در مسئلهٔ ۵ـ۴ برای تجزیهٔ کانیهایی که عیار طلای آنها حدود ٪۲ر۱ است، به‌کار گرفته شود. در صورتی‌که بخواهیم خطای نسبی حاصل از اتلاف ۳mg ر۰ از مقادیر زیر تجاوز نکند، حداقل وزن برداشته‌شده چه باید باشد:

*(الف) ٪۲ر۰− ؟ — *(ج) ٪۸ر۰− ؟

(ب) ٪۵ر۰− ؟ — (د) ٪۲ر۱− ؟

*۵ـ۶. حد اطمینان ٪۹۵ را برای هر مجموعه از داده‌ها در مسئلهٔ ۴ـ۴ محاسبه کنید. این حدود اطمینان چه معنی می‌دهند؟

۵ـ۷. حد اطمینان ٪۹۵ را برای هر مجموعه از داده‌ها در مسئلهٔ ۴ـ۴، در صورتی‌که $s \to \sigma$ و مقدار زیر را داشته باشد، محاسبه کنید:

*(الف) مجموعهٔ A، ۲۰ر۰ — (د) مجموعهٔ D، ۵۰ر۰

(ب) مجموعهٔ B، ۵۰۰ر۰ — *(هـ) مجموعهٔ E، ۱۵ر۰

*(ج) مجموعهٔ C، ۰۷۰ر۰ — (و) مجموعهٔ F، ۱۵۰ر۰

*۵ـ۸. نتیجهٔ آخر در هر مجموعه از داده‌ها در مسئلهٔ ۴ـ۴ می‌تواند یک دورافتاده باشد. با استفاده از آزمون $Q$ (درجهٔ اطمینان ٪۹۵) تعیین کنید که آیا بایاسی آماری برای ردکردن وجود دارد؟

*۵ـ۹. از یک روش جذب اتمی برای تعیین مقدار آهن موجود در روغن موتور جت مصرف‌شده، مشاهده شد که ادغام ۳۰ تجزیهٔ تکراری انحراف استانداردی برابر $s \to \sigma =$ ۴ر۲µg/mL دارد. حدود اطمینان ٪۸۰ و ٪۹۵ را برای نتیجهٔ ۵ر۱۸µgFe/mL، در صورتی‌که براساس (الف) یک تجزیهٔ تک، (ب) میانگین دو تجزیه، (ج) میانگین چهار تجزیه استوار باشد، محاسبه کنید.

۵ـ۱۰. یک روش جذب اتمی برای تعیین مس در مواد سوختی یک انحراف استاندارد ادغام‌شده برابر با $s \to \sigma =$ ۳۲ر۰µgCu/mL به دست داد. تجزیهٔ یک روغن حاصل از یک موتور رفت و برگشتی هواپیما، محتوای مس را برابر ۵۳ر۸µgCu/mL نشان داد. حد اطمینان ٪۹۰ و ٪۹۹ را برای نتایج براساس (الف) یک تجزیه، (ب) میانگین ۴ تجزیه و (ج) میانگین ۱۶ تجزیه محاسبه کنید.

*۵ـ۱۱. چند اندازه‌گیری تکراری لازم است تا فاصله‌های اطمینان ٪۹۵ و ٪۹۹ برای تجزیهٔ

تشریح‌شده در مسئله ۵ـ۹ به $\pm$ ۱٫۵$\mu$gFe/mL کاهش داده شود؟

۵ـ۱۲. چند اندازه‌گیری تکراری لازم است تا فاصله‌های اطمینان ٪۹۵ و ٪۹۹ برای تجزیهٔ تشریح‌شده در مسئله ۵ـ۱۰ به $\pm$ ۰٫۲$\mu$gCu/mL کاهش یابد؟

*۵ـ۱۳. یک تجزیهٔ حجم سنجی کلسیم روی نمونه‌های سه‌تایی سرم خون یک مریض که تصور می‌رود از وضعیت پاراتیروویید شدید رنج می‌برد، داده‌های زیر را به دست داد: میلی‌مول کلسیم بر میلی‌لیتر برابر ۳٫۱۵، ۳٫۲۵ و ۳٫۲۶. حد اطمینان ٪۹۵ برای میانگین داده‌ها با توجه به فرضهای زیر چیست:

(الف) هیچ اطلاع قبلی دربارهٔ دقت تجزیه نداریم؟

(ب) $s \rightarrow \sigma =$ ۰٫۰۵۶ mmolCa/L؟

۵ـ۱۴. یک شیمیدان داده‌های زیر را برای درصد لیندان در تجزیهٔ سه‌تایی یک داروی حشره‌کش به‌دست آورد: ۷٫۴۷، ۶٫۹۸ و ۷٫۲۷. حد اطمینان ٪۹۰ را برای میانگین سه داده براساس فرضهای زیر محاسبه کنید:

(الف) تنها اطلاعات دربارهٔ دقت روش، دقت برای سه داده است.

(ب) براساس تجربهٔ طولانی با روش، تصور می‌رود که لیندان ٪۰٫۲۸ $= \sigma \leftarrow s$.

۵ـ۱۵. گزارش شده است که یک روش استاندارد برای تعیین تترااتیل سرب (TEL) در بنزین، انحراف استانداردی برابر ۰٫۰۴۰ mL TEL به ازای هر گالن دارد. در صورتی‌که $s \rightarrow \sigma =$ ۰٫۰۴۰، چند تجزیهٔ تکراری باید انجام شود تا میانگین برای تجزیهٔ نمونه در محدوده‌های زیر قرار گیرد:

*(الف) ۰٫۰۳mL $\pm$ درگالن میانگین واقعی ٪۹۹ زمان؟

(ب) ۰٫۰۳mL $\pm$ درگالن میانگین واقعی ٪۹۵ زمان؟

(ج) ۰٫۰۲mL $\pm$ درگالن میانگین واقعی ٪۹۰ زمان؟

*۵ـ۱۶. آزمون $Q$ را در مجموعه داده‌های زیر برای تعیین این امر به‌کار برید که آیا نتیجهٔ دورافتاده در درجهٔ اطمینان ٪۹۵ باید نگه‌داشته یا رد شود:

(الف) ۴۱٫۲۷، ۴۱٫۶۱، ۴۱٫۸۴، ۴۱٫۷۰

(ب) ۷٫۲۹۵، ۷٫۲۸۴، ۷٫۳۸۸، ۷٫۲۹۲

۵ـ۱۷. آزمون $Q$ را در مجموعه داده‌های زیر برای تعیین این امر به‌کار برید که آیا نتیجهٔ دورافتاده با درجهٔ اطمینان ٪۹۵ باید نگه‌داشته یا رد شود:

(الف) ۸۵٫۱۰، ۸۴٫۶۲، ۸۴٫۷۰

(ب) ۸۵٫۱۰، ۸۴٫۶۲، ۸۴٫۷۰

۵ـ۱۸. غلظت یون سولفات در آب معدنی را می‌توان با اندازه‌گیری کدری که هنگام افزایش مقداری اضافی از $BaCl_2$ به مقدار معلومی از نمونه حاصل می‌شود، تعیین کرد.

کدری‌سنج، دستگاهی که برای این تجزیه به‌کار می‌رود، با یک سری از محلولهای استاندارد $Na_2SO_4$ درجه‌بندی شد. داده‌های زیر در درجه‌بندی به دست آمد:

| $mgSO_4^{2-}/L$, $c_x$ | قرائت کدری‌سنج، $R$ |
|---|---|
| ۰٫۰۰ | ۰٫۰۶ |
| ۵٫۰۰ | ۱٫۴۸ |
| ۱۰٫۰۰ | ۲٫۲۸ |
| ۱۵٫۰ | ۳٫۹۸ |
| ۲۰٫۰ | ۴٫۶۱ |

فرض کنید که رابطه‌ای خطی بین قرائت دستگاه و غلظت وجود دارد.

(الف) معادلهٔ کمترین توانهای دوم را برای رابطهٔ بین متغیرها به دست آورید.

(ب) غلظت سولفات را در نمونه‌ای که قرائت کدری‌سنج را برابر ۳٫۶۷ به دست می‌دهد، محاسبه کنید. انحراف استاندارد مطلق نتیجه و ضریب تغییر را محاسبه کنید.

(ج) محاسبات را در (ب) با فرض اینکه ۳٫۶۷ میانگین شش قرائت کدری‌سنج است، تکرار کنید.

۵-۱۹. داده‌های زیر در درجه‌بندی الکترود کلسیم برای تعیین pCa به‌دست آمد. معلوم شده است که رابطه‌ای خطی بین پتانسیل $E$ و pCa وجود دارد.

| pCa | $E$, mV |
|---|---|
| ۵٫۰۰ | −۵۳٫۸ |
| ۴٫۰۰ | −۲۷٫۷ |
| ۳٫۰۰ | +۲٫۷ |
| ۲٫۰۰ | +۳۱٫۹ |
| ۱٫۰۰ | +۶۵٫۱ |

(الف) رابطهٔ کمترین توانهای دوم را برای بهترین خط مستقیم از درون نقاط به دست آورید.

(ب) pCa یک محلول سرم را که در آن پتانسیل الکترود ۲۰٫۳ mV بود، محاسبه کنید. در صورتی‌که نتیجه از یک اندازه‌گیری تک ولتاژ به دست‌آمده باشد، انحراف استاندارد نسبی و مطلق را برای pCa محاسبه کنید.

(ج) در صورتی‌که قرائت میلی‌ولت در (ب) میانگین دو اندازه‌گیری تکراری باشد، انحراف استاندارد مطلق و نسبی را برای pCa محاسبه کنید. محاسبه را براساس میانگین هشت اندازه‌گیری تکرار کنید.

*۵ـ۲۰. اعداد زیر مساحت نسبی پیکها برای کرماتوگرام محلولهای استاندارد متیل‌وینیل کتون (MVK) است.

| غلظت MVK، mmol/L | مساحت نسبی پیک |
|---|---|
| ۰٫۵۰۰ | ۳٫۷۶ |
| ۱٫۵۰ | ۹٫۱۶ |
| ۲٫۵۰ | ۱۵٫۰۳ |
| ۳٫۵۰ | ۲۰٫۴۲ |
| ۴٫۵۰ | ۲۵٫۳۳ |
| ۵٫۵۰ | ۳۱٫۹۷ |

(الف) با فرض اینکه متغیرها رابطه‌ای خطی با یکدیگر دارند، رابطهٔ کمترین توانهای دوم را به دست آورید.

(ب) یک نمونهٔ حاوی MVK مساحت نسبی پیک برابر با ۶٫۳ را به دست داد. غلظت MVK در نمونه را محاسبه کنید.

(ج) فرض کنید که نتیجه در (ب) نمایندهٔ یک اندازه‌گیری تک و همچنین میانگین چهار اندازه‌گیری است. انحرافات استاندارد نسبی و مطلق مربوط را محاسبه کنید.

(د) محاسبات در (ب) و (ج) را برای نمونه‌ای که مساحت پیک آن برابر با ۲۷٫۵ است، تکرار کنید.

## مراجع

1. *NIST Standard Reference Materials Catalog,* 1992–93 ed., NIST Special Publication 260. Washington, D.C.: Government Printing Office, 1992. For a description of the reference material programs of the NIST, see R. A. Alvarez, S. D. Rasberry, and F. A. Uriano, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*, 1226A; and F. A. Uriano, *ASTM Standardization News,* **1979**, 7,8.

2. C. Veillon, *Anal. Chem.,* **1986**, *58*, 851A.

3. J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry,* 2nd ed., I. M. Kolthoff and P.

J. Elving, Eds., Part I Vol. 1. pp. 282–89. New York: Wiley, 1978.

4. R. B. Dean and W. J. Dixon, *Anal. Chem.*, **1951**, *23*, 636.

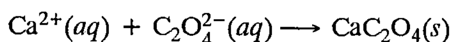
5. J. Mandel, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 1. p. 282. New York: Wiley, 1978.

6. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry*, 6th ed., p. 50. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

# ٦

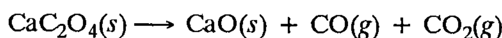
# روشهای وزن‌سنجی تجزیه

روشهای وزن‌سنجی که براساس اندازه‌گیری جرم استوارند بر دو نوع‌اند [۱]. در *روشهای رسوبی*، آنالیت به یک رسوب کم محلول تبدیل می‌شود. سپس این رسوب صاف می‌شود، با شستشو عاری از ناخالصی می‌گردد و با یک عمل گرمادادن مناسب به محصولی با ترکیب معلوم تبدیل می‌شود. آنگاه محصول وزن می‌شود. مثلاً، در یک روش رسوبگیری برای تعیین کلسیم در آبهای طبیعی پیشنهادشده توسط انجمن رسمی شیمیدانان تجزیه، مقداری اضافی از اکسالیک اسید، $H_2C_2O_4$، به حجم کاملاً معلومی از نمونه اضافه می‌شود. افزایش آمونیاک باعث می‌شود اساساً تمام کلسیم در نمونه به صورت کلسیم اکسالات رسوب کند. واکنش چنین است:



$$Ca^{2+}(aq) + C_2O_4^{2-}(aq) \longrightarrow CaC_2O_4(s)$$

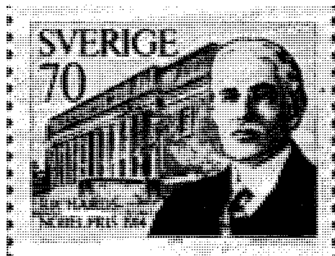
رسوب در یک بوته صافی توزین‌شده جمع‌آوری، خشک و در گرمای سرخ مشتعل می‌شود. این فرایند رسوب را به طور کمّی به کلسیم اکسید تبدیل می‌کند. واکنش به صورت زیر است:



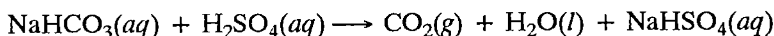
$$CaC_2O_4(s) \longrightarrow CaO(s) + CO(g) + CO_2(g)$$

بوته و رسوب خنک، توزین و جرم کلسیم اکسید با تفاوت تعیین می‌شود. سپس محتوای کلسیم نمونه به صورتی‌که در مثال ۶ـ۱ نشان داده شده است، محاسبه می‌شود.

در روش تبخیر، آنالیت یا محصولات تجزیهٔ آن در یک دمای مناسب تبخیر می‌شود. سپس محصول تبخیر جمع‌آوری و توزین می‌شود یا اینکه جرم محصول غیرمستقیم از اتلاف در جرم نمونه به دست می‌آید. مثالی از روش تبخیر وزن‌سنجی تعیین محتوای سدیم هیدروژن کربنات قرصهای ضداسید است. نمونهٔ توزین‌شده‌ای از قرصهای کاملاً گردشده با سولفوریک اسید رقیق مورد عمل قرار می‌گیرد تا سدیم هیدروژن کربنات را به کربن دیوکسید تبدیل کند:




تئودور.دبلیو.ریچاردز (۱۹۲۸ تا ۱۹۶۸) و دانشجویان کارشناسی ارشد وی در دانشگاه هاروارد بسیاری از فنون تجزیه‌های وزن‌سنجی شامل نقره و کلرید را ابداع یا اصلاح کردند. این فنون برای تعیین اوزان اتمی ۲۵ عنصر از طریق تهیهٔ نمونه‌های خالص کلریدهای عناصر، تجزیهٔ وزنهای معلومی از این ترکیبات، و تعیین محتوای کلرید آنها با روشهای وزن‌سنجی به‌کار گرفته شوند. ریچاردز اولین شیمیدان آمریکایی بود که برای این کار جایزه نوبل شیمی را در سال ۱۹۱۴ دریافت کرد.



$$NaHCO_3(aq) + H_2SO_4(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l) + NaHSO_4(aq)$$

به طوری که در شکل ۶ـ۱ نشان داده شده است، این واکنش در بالنی انجام می‌شود که به یک لولهٔ جذب توزین‌شدهٔ حاوی یک جاذب (بخش ۶ د ـ۴ را برای توصیفی از جاذب ببینید) متصل است که کربن دیوکسید را به طور گزینشی هنگام خارج‌شدن آن از محلول با گرمادادن جذب می‌کند. تفاوت در جرم لوله قبل و بعد از جذب برای محاسبهٔ مقدار سدیم هیدروژن کربنات به‌کار گرفته می‌شود.

---

**روشهای وزن‌سنجی تجزیه براساس اندازه‌گیریهای جرم با یک ترازوی تجزیه، دستگاهی که داده‌های بسیار صحیح و دقیق در اختیار می‌گذارد، استوارند. اگر یک تجزیهٔ کلرید وزن‌سنجی در آزمایشگاه، انجام می‌دهید، ممکن است برخی از صحیحترین و دقیقترین اندازه‌گیریها را در عمر خود به عمل می‌آورید.**

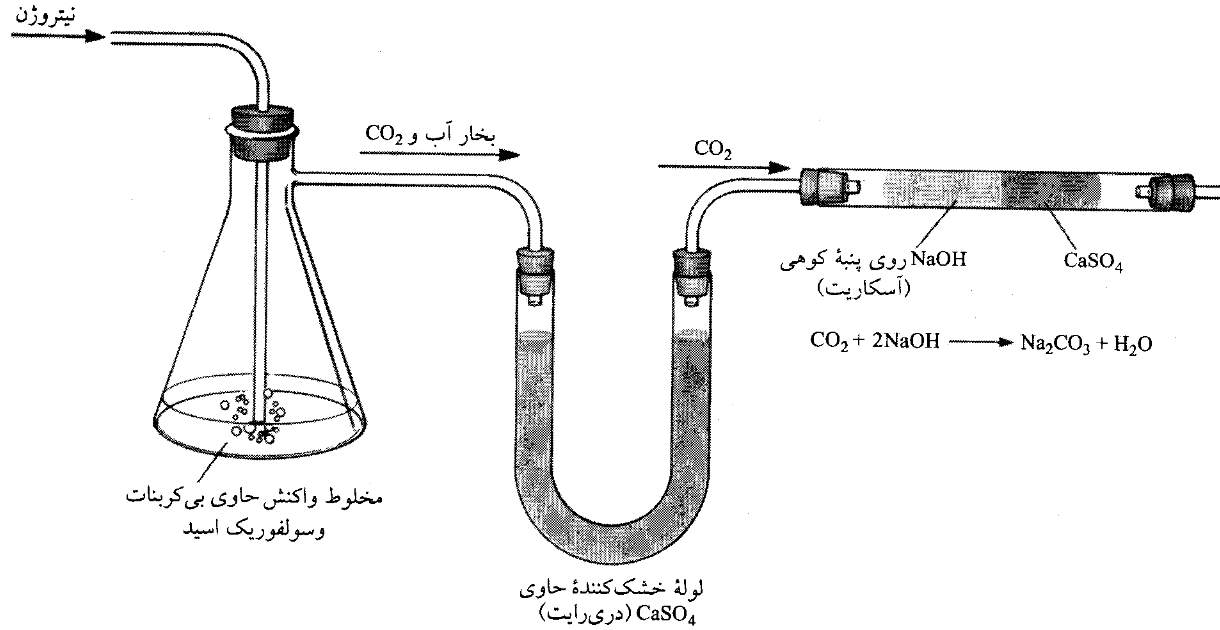
---

## ۶ الف. خواص رسوبها و واکنشگرهای رسوب‌دهنده

به طور ایده‌آل، عامل رسوب‌دهندهٔ وزن‌سنجی باید به‌*طور ویژه*، یا در غیر این‌صورت، به *طور گزینشی* با آنالیت واکنش دهد. واکنشگرهای ویژه که نادرند، تنها با یک گونهٔ شیمیایی تک واکنش می‌دهند. واکنشگرهای گزینشی که متداولترند، با تنها تعداد محدودی از گونه‌ها واکنش می‌دهند. علاوه بر ویژگی و گزینش‌پذیری، واکنشگر رسوب‌دهندهٔ ایده‌آل باید با آنالیت واکنش دهد تا محصولی را به دست دهد که خواص زیر را داشته باشد:

۱. به‌آسانی صاف شود و با شستشو عاری از آلاینده‌ها گردد.

۲. انحلالپذیری آن به‌حدی کم باشد که اتلاف قابل توجهی از آنالیت طی صاف‌کردن و شستشو روی ندهد.




**شکل ۶ـ۱.** دستگاه برای تعیین محتوای سدیم هیدروژن‌کربنات قرصهای ضداسید با روش تبخیر وزن‌سنجی

۳. نسبت به اجزای سازندهٔ جوّ واکنش‌ناپذیر باشد.
۴. ترکیب معلومی بعد از خشک‌شدن یا در صورت لزوم اشتعال داشته باشد.

---

**مثالی از واکنشگر گزینشی $AgNO_3$ است. تنها یونهای متداولی که از محلولهای اسیدی رسوب می‌کنند عبارت‌اند از $Cl^-$ ، $Br^-$ ، $I^-$ و $SCN^-$ . دی‌متیل‌گلی‌اکسیم که در بخش ۶ د-۳ بحث می‌شود، واکنشگر ویژه‌ای است که تنها $Ni^{2+}$ را از محلولهای قلیایی رسوب می‌دهد.**

---

تعداد بسیار کمی واکنشگر رسوبهایی تولید می‌کنند که تمامی این خواص مطلوب را داشته باشند.

متغیرهایی که بر انحلالپذیری مؤثرند (خاصیت دوم در این فهرست) در فصل ۷ بررسی می‌شوند. در این بخش روشهایی را برای به دست آوردن جامدات خالص به‌سهولت صاف‌شونده با ترکیب معلوم بررسی می‌کنیم.

---

**اشتعال در این زمینه بدین معنی است که جامدی را در دمای زیاد گرما می‌دهیم تا مادهٔ آلی را به $CO_2$ و $H_2O$ تبدیل و آنالیت را به اکسید آن یا شکل دیگری که در گرما پایدار است تبدیل کند.**

---

## ۶ الف - ۱. اندازهٔ ذره و صاف‌شوندگی رسوبها [۲]

رسوبهای متشکل از ذرات بزرگ در کار وزن‌سنجی معمولاً مطلوب‌اند، زیرا ذرات بزرگ به‌سهولت صاف می‌شوند و با شستشو عاری از ناخالصی می‌گردند. علاوه براین، چنین رسوبهایی معمولاً در مقایسه با ذرات بسیار ریز خالصترند.

### عواملی که اندازهٔ ذره رسوبها را تعیین می‌کنند

اندازهٔ ذرهٔ جامدات تشکیل‌شده با رسوبگیری بسیار متغیر است. در یک انتها *تعلیقهای کلوییدی* قرار دارند که ذرات ریز آنها را نمی‌توان با چشم غیرمسلح دید (قطر $10^{-7}$ تا $10^{-4}$ cm). ذرات کلوییدی تمایلی برای ته‌نشینی از محلول نشان نمی‌دهند، و به سهولت صاف نمی‌شوند. در انتهای دیگر ذراتی قرار دارند که ابعاد آنها در حدود یکدهم میلی‌متر یا بزرگتر است. پاشیدگی چنین ذراتی در فاز مایع را *تعلیق بلوری* می‌نامند. ذرات تعلیق بلوری تمایل دارد تا خود به خود ته‌نشین شود و به‌سهولت صاف می‌گردد.

دانشور تشکیل رسوبها را برای سالهای متمادی مطالعه کرده است، ولی مکانیسم فرایند هنوز کاملاً درک نشده است. مع‌ذالک، مسلم است که اندازهٔ ذرهٔ یک رسوب تحت تأثیر متغیرهای تجربی مانند انحلالپذیری رسوب، دما، غلظت واکنش‌دهنده‌ها و سرعتی که در آن

واکنش‌دهنده‌ها مخلوط می‌شوند، قرار دارد. اثر نهایی این متغیرها را می‌توان حداقل به طور کیفی با فرض اینکه اندازهٔ ذره به یک خاصیت تک سیستم به نام *ابر سیرشدگی نسبی* ارتباط دارد، در نظر گرفت؛ یعنی

$$\text{ابرسیرشدگی نسبی} = \frac{Q - S}{S} \qquad (۱\text{-}۶)$$

در این رابطه $Q$ غلظت حل‌شده در هر لحظه و $S$ انحلالپذیری تعادلی آن است.

---

**در نور پخشیده، تعلیق کلوییدی ممکن است کاملاً زلال باشد و به نظر برسد که حاوی هیچ جامدی نیست. به هر حال، وجود فاز دوم را می‌توان با تاباندن باریکه‌ای از نور چراغ‌قوه به درون محلول آشکارسازی کرد (صفحهٔ رنگی شمارهٔ ۶ را ببینید). از آنجا که ذرات با ابعاد کلوییدی تابش مرئی را پراکنده می‌کنند، مسیر باریکه از درون محلول را می‌توان با چشم دید. این پدیده را *اثر تندال* می‌نامند.**

**ذرات تعلیق کلوییدی به‌سهولت صاف نمی‌شوند. برای به دام انداختن این ذرات، اندازهٔ منفذ محیط صافی باید بسیار کوچک باشد که صاف‌کردنها بسیار طولانی می‌شود. مع‌ذالک، با عمل مناسب، می‌توان ذرات کلوییدی منفرد را به هم چسباند تا جرم قابل صاف‌کردنی به دست آید.**

**معادلهٔ ۶ـ۱ به‌نام معادلهٔ وان‌ویمارن، نام دانشوری که آن‌را در سال ۱۹۲۵ پیشنهاد کرد، معروف است.**

**برای افزایش اندازهٔ ذره یک رسوب، ابرسیرشدگی را طی تشکیل رسوب به حداقل برسانید.**

---

واکنشهای رسوبی معمولاً به‌حدی کندند که حتی اگر یک واکنشگر رسوب‌دهنده قطره‌قطره به محلولی از آنالیت اضافه شود، تا حدی ابرسیرشدگی محتمل است. گواه تجربی نشان می‌دهد که اندازهٔ ذرهٔ یک رسوب به طور معکوس با میانگین ابرسیرشدگی نسبی طی زمان افزایش واکنشگر تغییر می‌کند. لذا، هنگامی‌که $(Q - S) / S$ بزرگ باشد، رسوب تمایل به کلوییدی‌شدن دارد؛ هنگامی‌که $(Q - S) / S$ کوچک باشد، جامد بلوری محتملتر است.

## مکانیسم تشکیل رسوب

اثر ابرسیرشدگی نسبی بر اندازهٔ ذره را می‌توان در صورتی‌که فرض کنیم رسوبها با دو مسیر متفاوت تشکیل می‌شود شرح دهیم: با هسته‌*زایی* و با نمو ذره.

اندازهٔ ذرهٔ یک رسوب تازه تشکیل‌شده توسط اینکه کدام یک از این دو برتری دارد تعیین می‌شود.

---

**هسته‌زایی فرایندی است که در آن یک تعداد حداقل از اتمها، یونها یا مولکولها با هم جمع می‌شوند تا یک ذرهٔ جامد پایدار را به دست دهند.**

---

در هسته‌زایی، چند یون، اتم یا مولکول (احتمالاً حدود چهار یا پنج) با یکدیگر جمع می‌شوند تا ذرات جامد پایدار را تشکیل دهند. اغلب این هسته‌ها روی سطح آلاینده‌های جامد معلق مانند ذرات گرد و غبار تشکیل می‌شوند. سپس رسوب‌دادن بیشتر شامل رقابتی بین هسته‌زایی اضافی و نمو روی هسته‌های موجود است (نمو ذره)؛ در صورتی‌که نمو غالب باشد، تعداد کمتری از ذرات بزرگتر تولید می‌شود.

---

**رسوبها توسط هسته‌زایی و نمو ذره تشکیل می‌شوند. در صورتی‌که هسته‌زایی غالب باشد، تعداد بیشتری از ذرات بسیار ریز حاصل می‌شود؛ اگر نمو غالب باشد، تعداد کمتری از ذرات بزرگتر به دست می‌آید.**

---

تصور می‌رود که سرعت هسته‌زایی با افزایش ابرسیرشدگی نسبی بسیار زیاد شود. در مقابل، سرعت نمو ذره تنها افزایش متوسطی با ابرسیرشدگی نسبی زیاد دارد. لذا، هنگام تشکیل یک رسوب در ابرسیرشدگی نسبی بالا، هسته‌زایی مکانیسم عمدهٔ رسوبگیری است و تعداد زیادی از ذرات کوچک تشکیل می‌شود. از طرف دیگر، در ابرسیرشدگی نسبی پایین، سرعت نمو ذره پیشی می‌گیرد و ته‌نشینی جامد روی ذرات موجود تحقق می‌یابد تا از هسته‌زایی بیشتر جلوگیری کند؛ نتیجهٔ این امر تعلیق بلوری است.

### کنترل تجربی اندازهٔ ذره

متغیرهای تجربی که ابرسیرشدگی را به حداقل می‌رسانند و لذا به ذرات بلوری منجر می‌شوند عبارت‌اند از دماهای بالا تا انحلالپذیری رسوب را افزایش دهند ($S$ در معادلهٔ ۶ـ۱)، محلولهای رقیق (تا $Q$ را به حداقل برسانند) و افزایش کُند عامل رسوب‌دهنده با هم‌زدن خوب. دو عامل آخری همچنین غلظت حل‌شده ($Q$) را در هر لحظهٔ معین به حداقل می‌رسانند.

ذرات بزرگتر را همچنین می‌توان با کنترل pH به دست آورد، مشروط بر اینکه انحلالپذیری رسوب به pH وابسته باشد. مثلاً، بلورهای بزرگ به‌سهولت صاف شوندهٔ کلسیم اکسالات با تشکیل تودهٔ رسوب در یک محیط اسیدی متوسط که در آن نمک تا حدی حل می‌شود، به دست

می‌آید. سپس رسوبگیری با افزایش کُند آمونیاک آبی تا کاهش قدرت اسیدی به‌حدی که در آن اساساً تمام کلسیم اکسالات رسوب کند، کامل می‌شود. رسوب اضافی تولیدشده طی این مرحله روی ذرات جامد تولید شده در مرحلهٔ اول تشکیل می‌شود.

متأسفانه، بسیاری از رسوبات نمی‌توانند تحت شرایط عملی آزمایشگاه به صورت بلور تشکیل شوند. معمولاً چنانچه یک رسوب چنان انحلالپذیری پایینی داشته باشد که $S$ در معادلهٔ ۶-۱ در مقایسه با $Q$ همیشه ناچیز باقی بماند، با رسوب کلوییدی سر و کار خواهیم داشت. لذا ابرسیرشدگی نسبی طی تشکیل رسوب بسیار زیاد باقی می‌ماند و یک تعلیق کلوییدی حاصل می‌شود. مثلاً، تحت شرایط عملی برای یک تجزیه، اکسیدهای آبدار آهن (III)، آلومینیم و کروم (III) و سولفیدهای اکثر یونهای فلزی سنگین به علت انحلالپذیری بسیار کم آنها، تنها به صورت کلویید تشکیل می‌شوند.[۱]

---

**رسوبهایی که انحلالپذیری پایینی دارند، مانند بسیاری از سولفیدها و اکسیدهای آبدار، معمولاً به صورت کلویید تشکیل می‌شوند.**

---

## ۶ الف ـ ۲. رسوبهای کلوییدی

تعلیقهای کلوییدی اغلب برای مدتهای طولانی پایدارند و نمی‌توان آنها را مستقیماً برای تجزیهٔ وزن‌سنجی به‌کار برد، زیرا ذرات آنها به‌حدی کوچک است که به‌سهولت صاف نمی‌شوند. خوشبختانه، پایداری اکثر تعلیقهای از این نوع را می‌توان با گرمادادن، هم‌زدن و افزایش یک الکترولیت کاهش داد. این اعمال باعث می‌شوند تا ذرات کلوییدی منفرد با یکدیگر جمع شوند و یک تودهٔ بی‌ریخت به دست دهند که از محلول ته‌نشین شود و صاف‌شدنی باشد. فرایند تبدیل یک تعلیق کلوییدی به یک رسوب صاف‌شدنی را *لخته‌شدن* یا *کلوخه‌شدن* می‌نامند.

### لخته‌شدن کلوییدها

تعلیقهای کلوییدی به این دلیل پایدارند که ذرات آنها تماماً بار مثبت یا تماماً بار منفی دارند و لذا یکدیگر را دفع می‌کنند. این بار از کاتیونها یا آنیونهایی که به سطح ذرات پیوند شده‌اند حاصل می‌شود. فرایندی که توسط آن یونها روی سطح یک کلویید نگه‌داشته می‌شوند *جذب سطحی* نام دارد. با مشاهدهٔ مهاجرت ذرات کلوییدی هنگام قرارگرفتن در یک میدان الکتریکی، به‌سهولت می‌توان نشان داد که این ذرات بار دارند.

---

۱. نقره کلویید نشان می‌دهد که مفهوم ابرسیرشدگی نسبی ناکامل است. این ترکیب معمولاً به صورت کلویید تشکیل می‌شود، ولی انحلالپذیری مولی آن تفاوت چندانی با ترکیبات دیگر مانند $BaSO_4$ ندارد که معمولاً به صورت بلور تشکیل می‌شود.

**جذب سطحی فرایندی است که در آن یک جسم (گاز، مایع یا جامد) روی سطح یک رسوب نگه‌داشته می‌شود. در مقابل، جذب شامل نگهداری جسم در درون منافذ یک جامد است.**

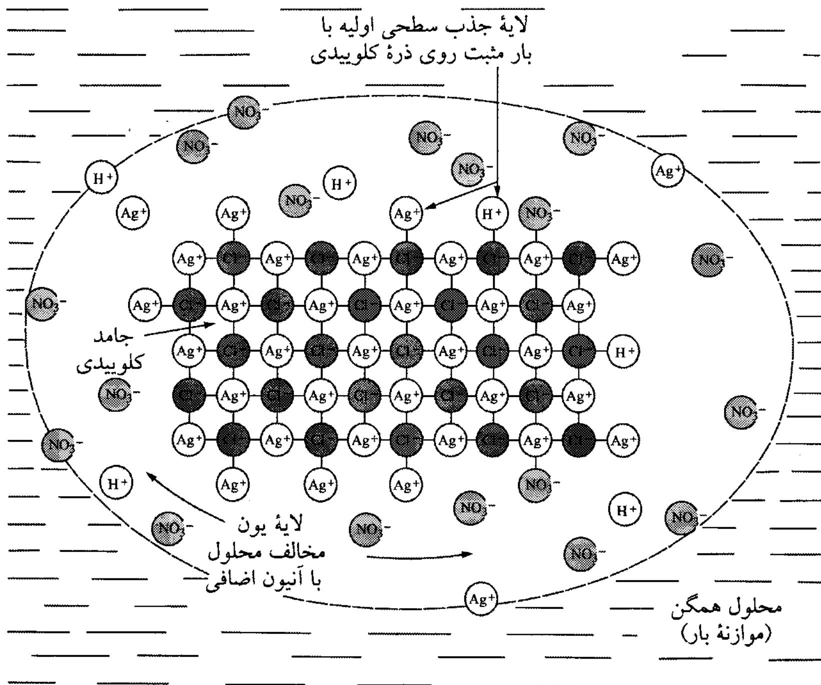
تمایل یونها به جذب سطحی‌شدن روی سطح جامد یونی به نیروهای پیوندی نرمال منجر می‌شود که مسئول نمو بلورند. مثلاً، یک یون نقره در سطح یک ذرهٔ نقره‌کلرید، به علت موقعیت سطح خود، یک ظرفیت راضی‌نشده برای آنیونها دارد. یونهای منفی با همان نیروهایی که یونهای کلرید را در شبکهٔ نقره‌کلرید نگه می‌دارند، به این مکان جذب می‌شوند. یونهای کلرید در سطح جامد، جذب مشابهی را برای کاتیونهای حل‌شده در حلال اعمال می‌کنند.

نوع و تعداد یونهای نگه‌داشته شده روی سطح یک ذرهٔ کلوییدی، به طریق پیچیده‌ای، به چند متغیر بستگی دارد. به هر حال، برای یک تعلیق تولیدشده طی یک تجزیهٔ وزن‌سنجی، گونهٔ جذب سطحی‌شده و بار روی ذرات به‌سهولت قابل پیش‌بینی است، زیرا یونهای شبکه معمولاً قویتر از هر یون دیگری نگه‌داشته می‌شوند. مثلاً، هنگامی‌که ابتدا سدیم کلرید به محلول حاوی نقره‌نیترات اضافه می‌شود، به طوری‌که در شکل ۶ـ۲ نشان داده شده است، ذرات کلوییدی نقره کلرید تشکیل‌شده بار مثبت دارند. این بار به جذب سطحی تعدادی از یونهای اضافی نقره در محیط مربوط است. مع‌ذالک، هنگامی‌که سدیم‌کلرید کافی اضافه شود تا یونهای کلرید اضافی در محلول به وجود آیند، بار روی ذرات منفی می‌شود. در حال حاضر، گونهٔ جذب سطحی‌شده عمدتاً یون کلرید است. هنگامی‌که هیچ یون اضافی در مایع بالای رسوب موجود نباشد، بار سطحی حداقل است.

**بار روی ذرهٔ کلوییدی تشکیل‌شده در یک تجزیهٔ وزن‌سنجی توسط بار یون شبکه‌ای که هنگام کامل‌شدن رسوبگیری به‌مقدار اضافی موجود است، تعیین می‌شود.**

میزان جذب سطحی و لذا بار روی یک ذرهٔ معین، با افزایش غلظت یون شبکه زیاد می‌شود. به هر حال، در نهایت سطح ذرات با یونهای جذب سطحی‌شده پوشانده و بنابراین بار ثابت و مستقل از غلظت می‌شود.

یک ذرهٔ نقره‌کلرید کلوییدی در محلول حاوی مقداری اضافی از نقره‌نیترات در شکل ۶ـ۲ نشان داده شده است. لایهٔ جذب *سطحی اولیه* که مستقیماً به سطح جامد متصل است، متشکل از عمدتاً یونهای نقرهٔ جذب سطحی‌شده است. لایه‌ای از محلول که حول ذرهٔ باردار قرار دارد، *لایهٔ یونی مخالف* نامیده می‌شود که حاوی مقداری اضافی از یونهای منفی (عمدتاً نیترات) است. یونهای نقرهٔ جذب سطحی‌شدهٔ اولیه و لایهٔ یونی مخالف منفی یک *لایهٔ مضاعف الکتریکی* تشکیل می‌دهند که با جلوگیری از نزدیک‌شدن کافی ذرات منفرد به یکدیگر برای کلوخه‌شدن، تعلیق کلوییدی را پایدار می‌سازد.




**شکل ۶ـ۲.** یک تعلیقی کلوییدی ذرهٔ نقره‌کلرید در یک محلول نقره‌نیترات

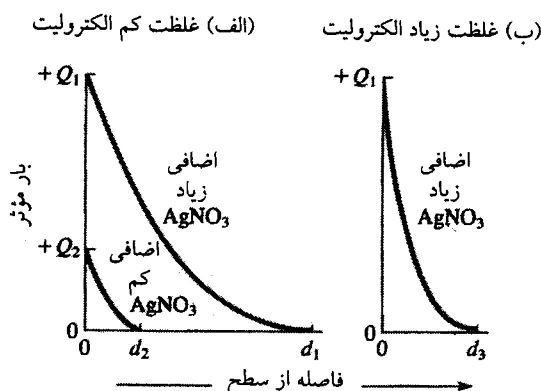
---

**لایهٔ مضاعف الکتریکی یک کلویید متشکل از یک لایهٔ بار جذب سطحی‌شده روی سطح ذرات و یک لایهٔ با بار مخالف خالص در محلول حول ذرات است.**

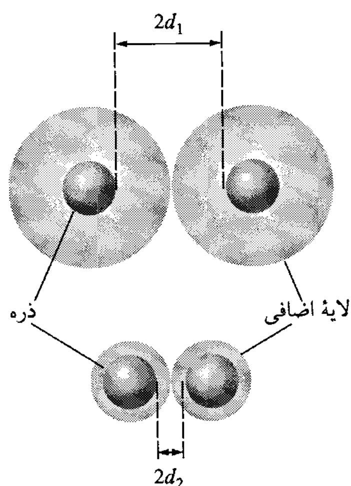
---

بار مؤثر روی دو ذرهٔ نقره‌کلرید در شکل ۶ـ۳ الف نشان داده شده است. منحنی بالایی برای یک ذره در محلولی است که حاوی مقدار اضافی بزرگ مناسبی از نقره‌نیترات است، در حالی‌که منحنی پایینی ذره‌ای را در محلولی ترسیم می‌سازد که محتوای نقره‌نیترات بسیار کمتری است. بار مؤثر را می‌توان به صورت معیاری از نیروی دافعه‌ای درنظر گرفت که ذره روی ذرات همانند در محلول اعمال می‌کند. توجه کنید که بار مؤثر به‌سرعت با افزایش فاصله از سطح تنزل می‌کند و در نقاط $d_1$ یا $d_2$ به صفر می‌رسد. این کاهش در بار مؤثر (در هر دو مورد مثبت) توسط بار منفی از یونهای مخالف اضافی در لایهٔ مضاعف حول هر ذره به وجود می‌آید. در نقاط $d_1$ و $d_2$، تعداد یونهای مخالف در لایه‌ها تقریباً برابر با تعداد یونهای جذب سطحی‌شدهٔ اولیه روی سطح ذرات است، لذا بار مؤثر هر ذره در این نقطه صفر می‌شود.

شمای بالایی در شکل ۶ـ۴ دو ذرهٔ نقره‌کلرید و لایه‌های یون مخالف آنها را همچنان‌که در




**شکل ۶-۳.** اثر $AgNO_3$ و غلظت الکترولیت بر ضخامت لایهٔ مضاعف حول یک ذرهٔ $AgCl$ کلوییدی در محلول حاوی مقداری اضافی از $AgNO_3$




**شکل ۶-۴.** لایهٔ مضاعف الکتریکی یک کلویید متشکل است از یک لایهٔ بار جذب سطحی‌شده روی سطح ذرات و یک لایهٔ با بار مخالف در محلول حول ذرات.

نقره‌نیترات غلیظ تحت بررسی به یکدیگر نزدیک می‌شوند، به نمایش می‌گذارد. توجه کنید که بار مؤثر روی ذرات از نزدیک‌شدن آنها به یکدیگر نزدیکتر از حدود $2d_1$ جلوگیری می‌کند، فاصله‌ای که برای انجام لخته‌شدن بسیار بزرگ است. به طوری‌که در قسمت پایین شکل ۶-۴ نشان داده شده است، در محلول نقره‌نیترات رقیقتر، دو ذره می‌توانند در محدودهٔ $2d_2$ به یکدیگر نزدیک شوند. در نهایت، همچنان‌که غلظت نقره‌نیترات کاهش می‌یابد، فاصلهٔ بین دو ذره به‌حدی کم می‌شود که نیروهای لخته‌شدن غالب می‌شوند و یک رسوب لخته‌ای شروع به ظاهرشدن می‌کند.

**تعلیقهای کلوییدی را اغلب می‌توان با گرمادادن، با هم‌زدن و افزایش یک الکترولیت لخته‌ای کرد.**

لخته‌شدن یک تعلیق کلوییدی را اغلب می‌توان با گرمادادن برای مدتی کوتاه، به‌ویژه اگر با هم‌زدن همراه باشد، انجام داد. گرمادادن تعداد یونهای جذب سطحی‌شده و لذا ضخامت $d_i$ لایهٔ مضاعف را کاهش می‌دهد. ذرات همچنین ممکن است در دمای بالا به‌حدی انرژی جنبشی کسب کنند که بر سد اعمال‌شده توسط دفع الکتروستاتیکی لایه‌های مضاعف ذرات برای نزدیک‌شدن غلبه نمایند.

یک طریق حتی مؤثرتر برای لخته‌شدن یک کلویید این است که غلظت الکترولیت محلول افزایش یابد. در صورتی‌که یک ترکیب یونی مناسب به تعلیق افزوده شود، غلظت یونهای مخالف در مجاورت هر ذره افزایش می‌یابد. در نتیجه، حجم محلولی که حاوی یونهای مخالف کافی برای توازن بار لایهٔ جذب سطحی اولیه است، کاهش می‌یابد. لذا اثر نهایی افزایش یک الکترولیت مانند آنچه که در شکل ۶-۴ نشان داده شده است کاهش در لایهٔ یونی مخالف است. در این صورت ذرات می‌توانند به یکدیگر نزدیکترشده و لخته شوند.

## والختی کلوییدها

*والختی* فرایندی است که توسط آن کلویید لخته‌شده به حالت پاشیدهٔ اولیهٔ خود برمی‌گردد. هنگامی‌که یک کلویید لخته‌شده را می‌شوییم، مقداری از الکترولیت مسئول لخته‌شدن آن از مایع درونی در تماس با ذرات جامد خارج می‌شود. اثر حذف این الکترولیت آن است که حجم یون مخالف را افزایش می‌دهد. نیروهای دافعهٔ مسئول برای حالت کلوییدی اولیه مجدداً برقرار می‌شوند و ذرات خود را از تودهٔ لخته‌شده جدا می‌سازند. با عبور ذرات پاشیدهٔ جدید از درون صافی، محلولهای شستشو تیره می‌شوند.

بنابراین با وضعیت مشکل کار با کلوییدهای لخته‌شده سر و کار داریم. از یک طرف، به شستشوی رسوب نیاز داریم تا ناخالصیها را به‌حداقل برسانیم؛ از طرف دیگر، خطر اتلافهای ناشی از والختی در صورت استفاده از آب خالص وجود دارد. مسئله معمولاً توسط شستن رسوب با یک محلول حاوی الکترولیتی که طی خشک‌کردن بعدی و مرحلهٔ افروزش تبخیر می‌گردد، حل می‌شود. مثلاً، نقره‌کلرید را معمولاً با محلول رقیق نیتریک‌اسید می‌شویند. با اینکه رسوب بدون شک با اسید آلوده می‌شود، از آنجا که نیتریک‌اسید طی مرحلهٔ خشک‌کردن تبخیر می‌گردد، هیچ خطری وجود ندارد.

## برخورد عملی با رسوبات کلوییدی

بهتر است کلوییدها را از محلولهای داغ و هم‌زدهٔ حاوی الکترولیت کافی رسوب دهیم تا از

لخته‌شدن مطمئن شویم. صاف‌شوندگی یک کلویید لخته‌شده اغلب در صورتی‌که بگذاریم یک یا چند ساعت در تماس با محلول داغی که کلویید از آن تشکیل شده است باقی بماند، بهبود می‌یابد. طی این فرایند که هضم نامیده می‌شود، به نظر می‌رسد که آب با پیوندی ضعیف از رسوب جدا می‌شود؛ نتیجهٔ این امر تودهٔ متراکمتری است که آسانتر صاف می‌شود.

## ٦ الف ـ ۳. رسوبهای بلوری

رسوبهای بلوری در مقایسه با کلوییدهای لخته‌شده، معمولاً با سهولت بیشتری صاف و خالص‌سازی می‌شوند. مضافاً، اندازهٔ ذرات بلوری منفرد و لذا صاف‌شوندگی آنها را می‌توان تا حدی کنترل کرد.

---

**هضم فرایندی است که در آن رسوب برای یک ساعت یا بیشتر در محلولی که از آن تشکیل شده است (به نام *مادر آب*) گرما داده می‌شود.**

---

### روشهای بهبود اندازه و صاف‌شوندگی ذره

اندازهٔ ذرهٔ جامدات بلوری را اغلب می‌توان با به حداقل رساندن $Q$ و یا به حداکثر رساندن $S$ در معادلهٔ ۶ـ۱ و یا هر دو، زیاد کرد. به حداقل رساندن $Q$ معمولاً با استفاده از محلولهای رقیق و افزایش کند واکنشگر رسوب‌دهنده و با هم‌زدن خوب انجام می‌شود. اغلب $S$ با رسوب‌دادن از محلول داغ یا با تنظیم pH محیط رسوبگیری افزایش می‌یابد.

هضم رسوبهای بلوری (بدون هم‌زدن) برای مدتی بعد از تشکیل، اغلب محصولی خالصتر و صاف‌شونده‌تر به دست می‌دهد. بهبود در صاف‌شوندگی از انحلال و تبلور مجددی حاصل می‌شود که به طور پیوسته و در سرعتهای افزایش یافته در دماهای بالاتر روی می‌دهند. تبلور مجدد ظاهراً از پل‌سازی بین ذرات مجاور حاصل می‌شود، فرایندی که انبوهه‌های بلوری بزرگتر و صاف‌شونده‌تر به دست می‌دهد. این دیدگاه توسط مشاهدهٔ اینکه بهبود اندکی در مشخصات صاف‌شوندگی در صورت هم‌زدن مخلوط طی هضم روی می‌دهد، مورد تأیید قرار می‌گیرد.

---

**هضم، خلوص و صاف‌شوندگی رسوبهای هم کلوییدی و هم بلوری را بهبود می‌بخشد.**

---

## ٦ الف ـ ۴. همرسوبی

همرسوبی پدیده‌ای است که در آن ترکیبات *انحلال‌پذیر* طی تشکیل رسوب از محلول خارج می‌شوند. شایان توجه است که محلول با گونهٔ همرسوب داده شده سیر نمی‌شود. مضافاً، آلوده‌شدن یک رسوب با یک جسم دوم که از حاصلضرب انحلال‌پذیری خود فراتر می‌رود همرسوبی در نظر گرفته نمی‌شود.

چهار نوع همرسوبی وجود دارد: *جذب سطحی*، تشکیل *بلور مختلط*، *احتباس* و به *تله‌افتادن مکانیکی* [۳]. جذب سطحی و تشکیل بلور مختلط فرایندهای تعادلی‌اند، در حالی که احتباس و به تله‌افتادن مکانیکی توسط سینتیک نمو بلور کنترل می‌شوند.

---

**همرسوبی فرایندی است که در آن ترکیبات معمولاً *انحلال‌پذیر* توسط یک رسوب از محلول خارج می‌شوند.**

---

چند سیستم دسته‌بندی پدیدهٔ همرسوبی پیشنهاد شده است. در این کتاب ساده‌ترین سیستم پیشنهاد شده در مرجع ۳ را دنبال خواهیم کرد.

## جذب سطحی

جذب سطحی یک منبع متداول همرسوبی است که احتمالاً باعث آلودگی قابل توجه رسوبهای با مساحت سطح ویژهٔ بزرگ، یعنی کلوییدهای لخته‌شده (شکل ۶-۱ برای تعریف مساحت ویژه را ببینید) می‌شود. با اینکه جذب سطحی در جامدات بلوری نیز رخ می‌دهد، ولی به علت مساحت سطح ویژهٔ نسبتاً کوچک این جامدات، اثرهای آن بر خلوص معمولاً آشکارپذیر نیست.

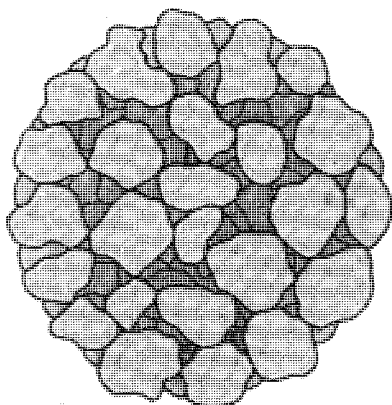
---

**جذب سطحی اغلب منبع عمدهٔ آلودگی در کلوییدهای لخته‌شده است ولی در رسوبهای بلوری قابل توجه نیست.**

---

لخته‌شدن یک کلویید مقدار جذب سطحی را به مقدار قابل توجهی کاهش نمی‌دهد، زیرا جامد لخته‌شده هنوز مساحت سطح درونی بزرگی دارد که در معرض حلال باقی می‌ماند (شکل ۶-۵). آلایندهٔ همرسوبی‌شده روی کلویید لخته‌شده شامل یون شبکهٔ اولیهٔ جذب سطحی‌شده روی سطح قبل از لخته‌شدن و یون مخالف با بار مخالف نگه‌داشته شده در لایهٔ محلول بلافاصله مجاور ذره است.

*لذا، اثر خالص جذب سطحی این است که یک جسم انحلال‌پذیر را به صورت یک آلایندهٔ سطحی به پایین حمل می‌کند.* مثلاً، نقره‌کلرید لخته‌شده که در تعیین وزن‌سنجی یون کلرید تشکیل می‌شود، با عمدتاً یونهای نقرهٔ جذب سطحی‌شده همراه با یون نیترات یا آنیونهای دیگر در لایهٔ یون مخالف آلوده می‌شود. در نتیجه، نقره نیترات که یک ترکیب انحلال‌پذیر است، با نقره‌کلرید همرسوب می‌شود.

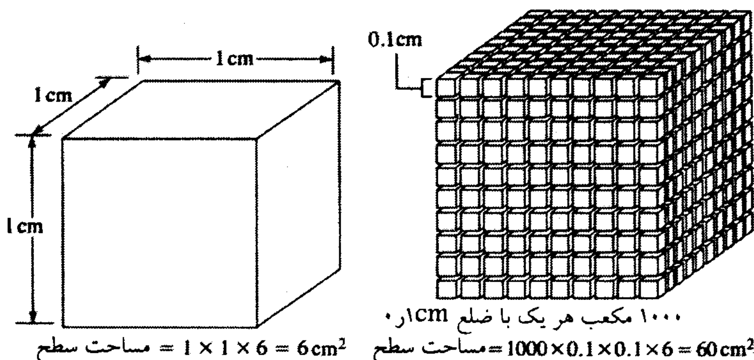


**شکل ۶ـ۵.** یک کلویید لخته‌شده. به مساحت سطح درونی در معرض حلال توجه کنید.

**نکتهٔ ٦ـ۱**

**مساحت سطح ویژهٔ کلوییدها**

*مساحت سطح ویژه* به‌صورت مساحت سطح جرم واحد جامد تعریف و معمولاً برحسب سانتی‌متر مربع بر گرم بیان می‌شود. برای یک جرم داده شدهٔ جامد، مساحت سطح ویژه با کاهش اندازهٔ جامد بسیار افزایش می‌یابد و برای کلوییدها بسیار زیاد می‌شود. مثلاً، مکعب جامد نشان داده‌شده در شکل ۶ـالف که بعد هر ضلع آن ۱ cm است، مساحت سطحی برابر ۶ $cm^2$ دارد. در صورتی‌که وزن این مکعب ۲ g باشد، مساحت سطح ویژهٔ آن ۶ $cm^2$/۲ g = ۳ $cm^2/g$ است. این مکعب را می‌توان به ۱۰۰۰ مکعب هر یک با ضلع ۰٫۱ cm تقسیم کرد. مساحت سطح هر وجه از این مکعبها اکنون ۰٫۱ cm × ۰٫۱ cm = ۰٫۰۱ $cm^2$ و کل مساحت برای ۶ وجه مکعب ۰٫۰۶ $cm^2$ است. از آنجا که ۱۰۰۰ مکعب وجود دارد، مساحت سطح کل برای ۲ g جامد اکنون ۶۰ $cm^2$ است؛ بنابراین مساحت سطح ویژه ۳۰ $cm^2/g$ می‌شود. با ادامه به این طریق، در می‌یابیم که مساحت سطح ویژه ۳۰۰ $cm^2/g$ می‌شود هنگامی‌که $10^6$ مکعب با ضلع ۰٫۰۱ cm داشته باشیم. اندازهٔ ذرهٔ یک تعلیق بلوری در ناحیهٔ ۰٫۱ cm و ۰٫۰۱ cm است و لذا یک رسوب بلوری نوعی مساحت سطح ویژه‌ای بین ۳۰ و ۳۰۰ $cm^2/g$ دارد. در برابر این ارقام، ۲ g از یک کلویید متشکل از $10^{18}$ ذره، ابعادی برابر $10^{-6}$ cm دارد. در اینجا مساحت ویژه $3 \times 10^6\ cm^2/g$ است که به حدود ۳۰۰۰ $ft^2/g$ تبدیل می‌شود. لذا، ۱ g از تعلیق کلوییدی مساحت سطحی دارد که هم‌ارز مساحت زیربنای یک خانهٔ با اندازهٔ مناسب است.




**شکل ۶-الف.** افزایش مساحت سطح به‌ازای جرم واحد با افزایش در اندازهٔ ذره

---

**مساحت سطح ویژه برای یک جامد برابر است با نسبت مساحت سطح آن (برحسب $cm^2$) بر جرم آن (g).**

**در جذب سطحی، یک جسم انحلالپذیر از محلول روی سطح یک کلویید لخته‌شده خارج می‌شود. این ترکیب متشکل از عمدتاً یونهای جذب سطحی‌شده و یونهای با بار مخالف از لایهٔ یونی مخالف است.**

**جذب سطحی معمولاً بر خلوص رسوب بلوری تأثیر چندانی ندارد، زیرا مساحت سطح ویژهٔ جامد کوچک است.**

---

**روشهای به حداقل رساندن ناخالصیهای جذب سطحی‌شده روی کلوییدها.** خلوص بسیاری از کلوییدهای لخته‌شده با هضم بهبود می‌یابد. طی این فرایند، آب از درون جامد دفع می‌شود تا تودهٔ چگالتری به‌دست دهد که مساحت سطح کوچکتری برای جذب سطحی داشته باشد.

شستشوی یک کلویید لخته‌شده با یک محلول حاوی یک الکترولیت فرّار نیز می‌تواند با قرارگرفتن به‌جای گونه‌های الکترولیت نافرّار که ممکن است وجود داشته باشند، مفید باشد. شستشو معمولاً مقدار زیادی از یونهای جذب سطحی‌شدهٔ اولیه را حذف نمی‌کند، زیرا جاذبهٔ بین این یونها و سطح جامد بسیار قوی است. معذالک، تبادل بین *یونهای مخالف* موجود و یونهای در مایع شستشو رخ می‌دهد. مثلاً، در تعیین نقره با رسوبگیری با یون کلرید، گونهٔ جذب

سطحی‌شدهٔ اولیه کلرید است. شستشو با محلول اسیدی لایهٔ یونی مخالف را تا حد زیادی به یونهای هیدروژن تبدیل می‌کند به نحوی که هم یونهای کلرید و هم یونهای هیدروژن توسط جامد نگه‌داشته می‌شوند. سپس HCl فرّار هنگام خشک‌کردن رسوب خارج می‌شود.

---

**کلسیم اکسالات اغلب از منیزیم اکسالات همرسوب‌شده با رسوبگیری مجدد آزاد می‌شود. در اینجا، کلسیم اکسالات رسوب کرده در سولفوریک اسید رقیق حل می‌شود. ابتدا آمونیوم اکسالات و سپس آمونیاک به محلول اسیدی اضافه می‌شود تا رسوب کلسیم اکسالات مجدداً تشکیل شود. رسوب جدید عمدتاً عاری از منیزیم است، زیرا غلظت این یون در محلول دوم بسیار کمتر از غلظت آن در محلول اول است.**

---

بدون توجه به روش عمل، کلویید لخته‌شده همیشه تا حدی، حتی بعد از شستشوی زیاد، آلوده است. خطای حاصل از این منبع در تجزیه می‌تواند به کوچکی ۱ تا ۲ ppt برسد، مانند همرسوبی نقره‌نیترات روی نقره‌کلرید. از طرف دیگر، همرسوبی هیدروکسیدهای فلزات سنگین روی اکسیدهای آبدار یونهای سه والانسی آهن یا آلومینیم به خطایی تا حدود چند درصد منجر می‌شود که معمولاً غیرقابل قبول است.

---

**تشکیل بلور مختلط نوعی همرسوبی است که در آن یک آلایندهٔ به‌جای یک یون در شبکهٔ بلور قرار می‌گیرد.**

---

**رسوبگیری مجدد.** یک روش قطعی ولی مؤثر برای به‌حداقل رساندن اثرهای جذب سطحی، رسوبگیری مجدد یا *رسوبگیری مضاعف* است. در اینجا، جامد صاف‌شده مجدداً حل و دوباره رسوب داده می‌شود. رسوب اول معمولاً تنها کسری از آلایندهٔ موجود در حلال اولیه را به پایین حمل می‌کند، لذا، محلول حاوی رسوب دوباره حل‌شده غلظت بسیار کمتری از آلاینده در مقایسه با محلول اولیه دارد و حتی جذب سطحی کمتری طی رسوبگیری دوم روی می‌دهد. رسوبگیری مجدد زمان مورد نیاز برای یک تجزیه را تا حدی افزایش می‌دهد، ولی برای رسوبهایی مانند اکسیدهای آبدار آهن (III) و آلومینیم که تمایل بسیار زیادی برای جذب سطحی هیدروکسیدهای کاتیونهای فلزات سنگین مانند روی، کادمیم و منگنز دارند، ضروری است.

### تشکیل بلور مختلط

در تشکیل بلور مختلط، یک یون در شبکهٔ بلور یک جامد با یک یون از عنصر دیگری جایگزین می‌شود. برای انجام این تبادل، لازم است دو یون بار یکسانی داشته باشند و اندازهٔ آنها بیش از

حدود ۵٪ تفاوت نداشته باشد. مضافاً، دو نمک باید به دسته بلور یکسانی تعلق داشته باشند. مثلاً باریم سولفاتی که توسط افزایش باریم‌کلرید به محلول حاوی یونهای سولفات، سرب و استات تشکیل می‌شود، با اینکه یونهای استات معمولاً با تشکیل کمپلکس با سرب از رسوب‌کردن سرب سولفات جلوگیری می‌کنند، به‌شدت با سرب سولفات آلوده است. در اینجا، یونهای سرب جایگزین برخی از یونهای باریم در بلورهای باریم سولفات می‌شوند. مثالهای دیگر از همرسوبی با تشکیل بلور مختلط عبارت‌اند از $MgKPO_4$ در $MgNH_4PO_4$، $SrSO_4$ در $BaSO_4$، و MnS در CdS.

میزان آلودگی بلور مختلط تحت تأثیر قانون اثر جرم قرار دارد و با افزایش نسبت غلظت آلاینده به غلظت آنالیت، زیاد می‌شود. تشکیل بلور مختلط به‌ویژه نوع پر دردسری از همرسوبی است، زیرا هنگام وجود ترکیبات معینی از یونها در یک ماتریس نمونه، کار چندانی نمی‌توان انجام داد. با این مشکل هم در مورد تعلیقهای کلوییدی و هم رسوبهای بلوری مواجه می‌شویم. هنگامی‌که تشکیل بلور مختلط روی دهد، قبل از مرحلهٔ رسوبگیری نهایی باید یون تداخل‌کننده جداسازی شود. یا اینکه می‌توان یک واکنشگر رسوب‌دهندهٔ متفاوت که با یونهای مورد نظر بلور مختلط تشکیل ندهد به‌کار برد.

### احتباس و به دام‌افتادن مکانیکی

هنگامی‌که یک بلور طی تشکیل رسوب به‌سرعت رشد می‌کند، یونهای خارجی در لایهٔ یونی مخالف ممکن است در درون بلور در حال رشد، به دام افتند یا حبس شوند. از آنجا که ابرسیری و بنابراین سرعت رشد با پیشرفت رسوبگیری کاهش می‌یابد، مقدار مادهٔ حبس‌شده در قسمتی که ابتدا بلور تشکیل می‌شود بیشترین است.

به دام‌افتادن مکانیکی هنگامی رخ می‌دهد که بلورها طی رشد کنار هم قرار گیرند. در اینجا، چند بلور با هم رشد می‌کنند و طی این عمل قسمتی از محلول را در یک بستهٔ کوچک به دام می‌اندازند.

---

**تشکیل بلور مختلط ممکن است هم در رسوبهای کلوییدی و هم رسوبهای بلوری روی دهد، در حالی‌که احتباس و به دام‌افتادن مکانیکی به رسوبهای بلوری محدود می‌شوند.**

---

احتباس و به دام‌افتادن مکانیکی هر دو هنگامی مینیمم‌اند که سرعت رسوبگیری کُند باشد؛ یعنی تحت شرایط ابرسیری کم. مضافاً، هضم نیز اغلب به کاهش این نوع همرسوبی کمک می‌کند. بدون شک، انحلال و رسوب‌دادن مجدد سریع که در دماهای بالا و هضم در حال انجام است، بسته‌ها را باز می‌کند و امکان فرار ناخالصیها را به درون محلول میسر می‌سازد.

**خطاهای همرسوبی**

ناخالصیهای همرسوب داده شده ممکن است در یک تجزیه باعث هم خطای منفی و هم خطای مثبت شوند. در صورتی‌که آلاینده ترکیبی از یون مورد اندازه‌گیری نباشد، همیشه خطای مثبت حاصل می‌شود. لذا، خطای مثبت هنگامی مشاهده می‌شود که نقره‌کلرید کلوییدی نقره‌نیترات را طی تجزیهٔ کلرید جذب سطحی کند. در مقابل، در صورتی‌که آلاینده حاوی یون مورد اندازه‌گیری باشد، ممکن است خطای مثبت یا منفی مشاهده شود. مثلاً، در تعیین باریم با رسوبگیری به‌صورت باریم سولفات، احتباس سایر نمکهای باریم روی می‌دهد. اگر آلایندهٔ حبس‌شده باریم‌نیترات باشد، خطای مثبت مشاهده می‌شود، زیرا این ترکیب جرم مولکولی بزرگتری در مقایسه با باریم سولفاتی دارد که اگر تشکیل می‌شد، هیچ همرسوبی نمی‌داشت. در صورتی‌که باریم‌کلرید آلاینده باشد، خطا منفی است، زیرا جرم مولکولی آن کوچکتر از جرم مولکولی نمک سولفات است.

---

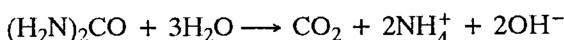
**همرسوبی می‌تواند باعث هم خطای منفی و هم خطای مثبت شود.**

---

## ٦ الف ـ ۵. رسوبگیری از محلول همگن

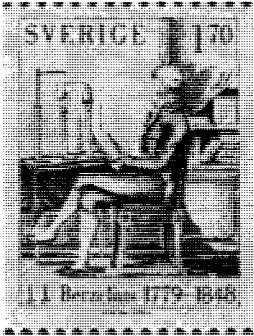
رسوبگیری از محلول همگن فنی است که در آن یک عامل رسوب‌دهنده با یک واکنش شیمیایی کند در محلول آنالیت تولید می‌شود [۴]. از آنجاکه عامل رسوب‌دهنده به‌تدریج و به‌طور همگن در محلول به‌وجود می‌آید و بلافاصله با آنالیت واکنش می‌دهد، اضافی موضعی عامل به‌وجود نمی‌آید. در نتیجه، ابرسیری نسبی طی کل رسوبگیری پایین نگه‌داشته می‌شود. به‌طور کلی، رسوبهای تشکیل‌شده به‌طور همگن، هم کلوییدی و هم بلوری، در مقایسه با جامدات تشکیل‌شده به‌وسیلهٔ افزایش مستقیم عامل رسوب‌دهنده به‌مراتب بهترند.

اوره اغلب برای تولید همگن یون هیدروکسید به‌کار برده می‌شود. واکنش را می‌توان به‌صورت زیر بیان کرد



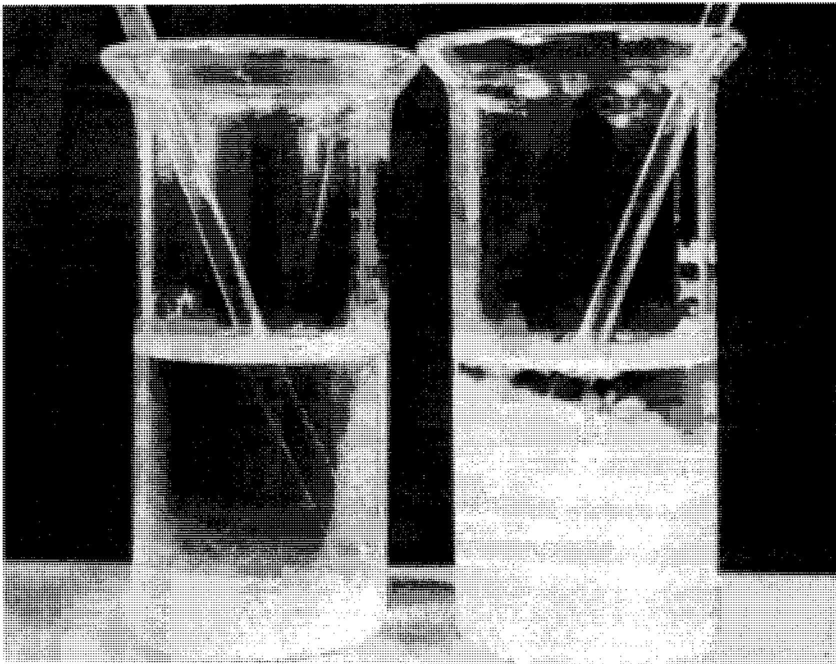
$$(H_2N)_2CO + 3H_2O \longrightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$$

این واکنش درست زیر $100\,^\circ C$ به کندی پیش می‌رود و ۱ تا ۲ ساعت لازم دارد تا یک رسوبگیری نوعی را کامل کند. اوره به‌ویژه برای رسوب‌دادن اکسیدهای آبدار یا نمکهای بازی ارزشمند است. مثلاً، اکسیدهای آبدار آهن (III) و آلومینیم تشکیل‌شده به‌وسیلهٔ افزایش مستقیم باز توده‌های حجیم و ژلاتینی‌اند که به‌شدت آلوده شده‌اند و صاف‌کردن آنها مشکل است. در مقابل، هنگامی‌که همین محصولات به‌وسیلهٔ تولید همگن یونهای هیدروکسید تولید شوند، چگال‌اند و به‌سهولت صاف می‌شوند و خلوص به‌مراتب بهتری دارند. رسوبهای اکسید




ژان‌ژاکوب برزیلیوس (۱۷۷۹ تا ۱۸۴۸)، شیمیدان پیشرو زمان خود، بیشتر دستگاهها و بسیاری از فنون شیمی تجزیهٔ قرن نوزدهم را ابداع کرد. مثالها عبارت‌اند از استفاده از کاغذ صافی بی‌خاکستر در وزن‌سنجی، استفاده از هیدروفلوئوریک اسید برای تجزیهٔ سیلیکاتها، و استفاده از سیستم متریک در اندازه‌گیریهای وزنی. وی هزاران تجزیه از ترکیبات خالص برای تعیین وزن اتمی اکثر عناصر شناخته‌شده در آن زمان انجام داد. برزیلیوس همچنین سیستم فعلی نمادها را برای عناصر و ترکیبات ابداع کرد.

آبدار آلومینیم تشکیل‌شده با افزایش مستقیم باز و با رسوب‌دادن همگن با اوره در شکل ۶ـ۶ نشان داده شده است. عکسهای مشابهی برای اکسیدهای آبدار آهن (III) در صفحهٔ رنگی ۷ نشان داده شده است. رسوبگیری همگن رسوبهای بلوری نیز به افزایش قابل توجهی در اندازهٔ بلور و همچنین بهبود خلوص منجر می‌شود.



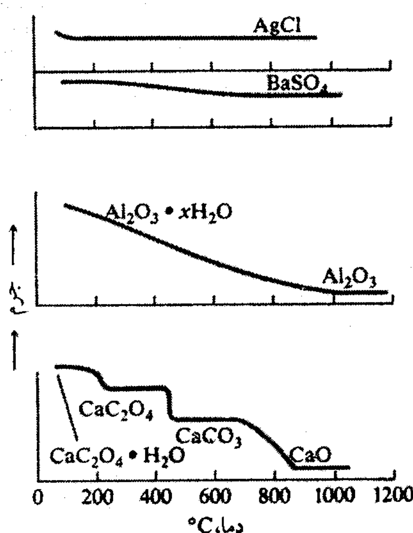
**شکل ۶ـ۶.** اکسید آلومینیم آبدار تشکیل‌شده با (الف) تولید همگن یون هیدروکسید و (ب) افزایش مستقیم باز

روشهای نمایندهٔ مبتنی بر رسوبگیری به وسیلهٔ واکنشگرهای تولیدشده به طور همگن در جدول ۶ـ۱ داده شده است.

## ٦ ب. خشک‌کردن و اشتعال رسوبها

بعد از صاف‌کردن، یک رسوب وزن‌سنجی را گرما می‌دهند تا جرم آن ثابت شود. گرمادادن، حلال و هر گونهٔ حمل‌شده به پایین همراه با رسوب را خارج می‌سازد. برخی از رسوبها را نیز مشتعل می‌کنند تا جامد تجزیه شود و ترکیبی با وزن معلوم به دست دهد. این ترکیب جدید را اغلب شکل توزین می‌نامند.

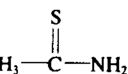
دمای لازم برای تولید یک محصول مناسب از رسوب به رسوب تغییر می‌کند. اتلاف جرم به صورت تابعی از دما برای چند رسوب تجزیه‌ای متداول در شکل ۶ـ۷ نشان داده شده است. این داده‌ها به وسیلهٔ یک ترازوی گرمایی [۵] به دست آمدند، دستگاههایی که جرم یک جسم را به طور پیوسته با افزایش دمای آن در سرعتی ثابت در یک کوره ثبت می‌کنند (شکل ۶ـ۸). گرمادادن سه رسوب، یعنی نقره‌کلرید، باریم‌سولفات و آلومینیم هیدروکسید، به‌سادگی باعث حذف آب و احتمالاً آلاینده‌های فرّار می‌شود. به دماهای کاملاً متفاوت مورد نیاز برای تولید یک رسوب بی‌آب با جرم ثابت توجه کنید. نم به طور کامل در دمای بالای $110\,^\circ C$ از نقره‌کلرید خارج می‌شود، ولی آب‌زدایی آلومینیم اکسید تا دمای بزرگتر از $1000\,^\circ C$ کامل نمی‌شود. شایان توجه است که آلومینیم اکسید تشکیل‌شده به طور همگن با اوره را می‌توان به طور کامل در حدود $650\,^\circ C$ آب‌زدایی کرد.

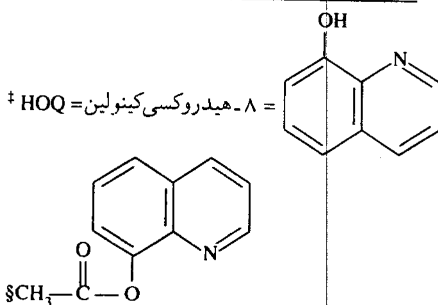



**شکل ۶ـ۷.** اثر دما بر جرم رسوب

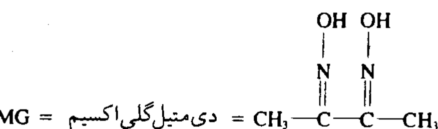
جدول ۶-۱ روشهای تولید همگن عوامل رسوب‌دهنده

| عامل رسوب‌دهنده | واکنشگر | واکنش تولید | عناصر رسوب داده شده |
|---|---|---|---|
| $OH^-$ | اوره | $(NH_2)_2CO + 3H_2O \rightarrow CO_2 + 2NH_4^+ + 2OH^-$ | Al ،Ga ،Th ،Bi ،Fe ،Sn |
| $PO_4^{3-}$ | تری‌متیل فسفات | $(CH_3O)_3PO + 3H_2O \rightarrow 3CH_3OH + H_3PO_4$ | Zr ،Hf |
| $C_2O_4^{2-}$ | اتیل‌اکسالات | $(C_2H_5)_2C_2O_4 + 2H_2O$ $2C_2H_5OH + H_2C_2O_4$ | Mg ،Zn ،Ca |
| $SO_4^{2-}$ | دی‌متیل سولفات | $(CH_3O)_2SO_2 + 4H_2O \rightarrow 2CH_3OH + SO_4^{2-} + 2H_3O^+$ | Ba ،Ca ،Sr ،Pb |
| $CO_3^{2-}$ | تری‌کلرواستیک اسید | $Cl_3CCOOH + 2OH^- \rightarrow CHCl_3 + CO_3^{2-} + H_2O$ | La ،Ba ،Ra |
| $H_2S$ | تیو استامید* | $CH_3CSNH_2 + H_2O \rightarrow CH_3CONH_2 + H_2S$ | Sb ،Mo ،Cu ،Cd |
| DMG** | هیدروکسیل‌آمین + بی‌استیل | $CH_3COCOCH_3 + 2H_2NOH \rightarrow DMG + 2H_2O$ | Ni |
| HOQ*** | ۸-استوکسی‌کینولین§ | $CH_3COOQ + H_2O \rightarrow CH_3COOH + HOQ$ | Al ،U ،Mg ،Zn |

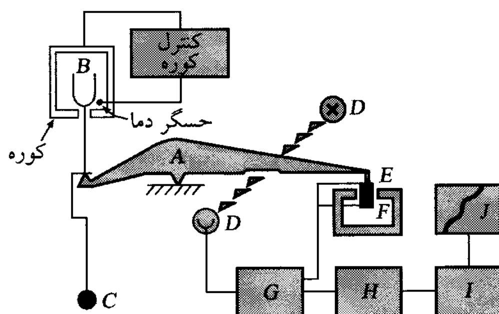




‡ HOQ = ۸-هیدروکسی‌کینولین =



DMG = دی‌متیل‌گلی‌اکسیم =




**شکل ۶ـ۸.** شمای ترازوی گرمایی: *A*: شاهین؛ *B*: فنجان نمونه و نگهدارنده؛ *C*: وزن مقابل؛ *D*: لامپ و فوتودیودها؛ *E*: پیچک؛ *F*: آهنربا؛ *G*: تقویت‌کنندهٔ کنترل؛ *H*: ماشین‌حساب؛ *I*: تقویت‌کننده؛ و *J* ثبات.

منحنی گرمایی برای کلسیم اکسالات در مقایسه با سایر منحنیهای شکل ۶ـ۷ به‌مراتب پیچیده‌تر است. زیر تقریباً $135\,^\circ C$، آب پیوندنشده حذف می‌شود تا $CaC_2O_4.H_2O$ یک آبه را به دست دهد. سپس این ترکیب به اکسالات بی‌آب $CaSO_4$ در $225\,^\circ C$ تبدیل می‌شود. تغییر ناگهانی در جرم در حدود $450\,^\circ C$، تجزیهٔ کلسیم اکسالات به کلسیم کربنات و کربن‌دیوکسید را علامت می‌دهد. مرحلهٔ نهایی در منحنی، تبدیل کربنات به کلسیم‌اکسید و کربن‌دیوکسید را نشان می‌دهد. آشکار است که ترکیب مورد توزین نهایی در تعیین وزنی کلسیم مبتنی بر رسوبگیری به صورت اکسالات تا حد زیادی به دمای اشتعال بستگی دارد.

## ٦ ج. محاسبهٔ نتایج از داده‌های وزن‌سنجی

نتایج یک تجزیهٔ وزنی معمولاً از دو اندازه‌گیری تجربی محاسبه می‌شود: جرم نمونه و جرم محصول با ترکیب معلوم تشکیل‌شده از آنالیت. مثالهای زیر چگونگی انجام این محاسبات را نشان می‌دهند.

### مثال ۶ـ۱

کلسیم موجود در ۲۰۰٫۰ mL نمونهٔ آب معدنی به وسیلهٔ رسوب‌دادن کاتیون به صورت $CaC_2O_4$ تعیین شد. رسوب صاف، شسته و در یک بوتهٔ با جرم خالی ۲۶٫۶۰۰۲ g توزین شد. جرم بوته به علاوه جرم CaO (۵۶٫۰۸ g/mol) برابر ۲۶٫۷۱۳۴ g بود. جرم Ca (۴۰٫۰۸ g/mol) در ۱۰۰ mL آب را محاسبه کنید.

---

**دمای لازم برای آب‌زدایی کامل یک رسوب می‌تواند به کوچکی $100\,^\circ C$ یا به بزرگی $1000\,^\circ C$ باشد.**

---

جرم CaO برابر است با

$$۲۶٫۷۱۳۴\,g - ۲۶٫۶۰۰۲\,g = ۰٫۱۱۳۲\,g$$

تعداد مولهای Ca در نمونه برابر است با تعداد مولهای CaO یا

$$\text{مقدار Ca} = ۰٫۱۱۳۲\,\cancel{g\,CaO} \times \frac{۱\,\cancel{mol\,CaO}}{۵۶٫۰۸\,\cancel{g\,CaO}} \times \frac{۱\,mol\,Ca}{\cancel{mol\,CaO}}$$

$$= ۲٫۰۱۸۵ \times ۱۰^{-۳}\,mol\,Ca$$

$$\text{جرم Ca در ۱۰۰ میلی‌لیتر} = \frac{۲٫۰۱۸۵ \times ۱۰^{-۳}\,\cancel{mol\,Ca} \times ۴۰٫۰۸\,g\,Ca/\cancel{mol\,Ca}}{۲۰۰\,mL\ \text{نمونه}} \times ۱۰۰\,mL$$

$$= ۰٫۰۴۰۴۵\,g\,Ca/۱۰۰\,mL$$

**مثال ۶-۲**

یک کانهٔ آهن با حل‌کردن ۱٫۱۳۲۴ g از نمونه در HCl غلیظ تجزیه شد. محلول حاصل با آب رقیق و آهن (III) به صورت اکسید آبدار $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ با افزایش $NH_3$ رسوب داده شد. بعد از صاف‌کردن و شستن، باقیمانده در دمای بالا مشتعل شد تا ۰٫۵۳۹۴ g از $Fe_2O_3$ خالص (۱۵۹٫۶۹ g/mol) به دست دهد. (الف) درصد Fe (۵۵٫۸۴۷ g/mol) و (ب) درصد $Fe_3O_4$ (۲۳۱٫۵۴ g/mol) را در نمونه محاسبه کنید.

برای هر دو قسمت این مسئله نیاز به این داریم که تعداد مولهای $Fe_2O_3$ را محاسبه کنیم. لذا،

$$\text{مقدار } Fe_2O_3 = ۰٫۵۳۹۴\,\cancel{g\,Fe_2O_3} \times \frac{۱\,mol\,Fe_2O_3}{۱۵۹٫۶۹\,\cancel{g\,Fe_2O_3}}$$

$$= ۳٫۳۷۷۸ \times ۱۰^{-۳}\,mol\,Fe_2O_3$$

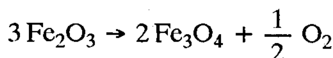
(الف) تعداد مولهای Fe دو برابر تعداد مولهای $Fe_2O_3$ است. لذا،

$$\text{جرم Fe} = ۳٫۳۷۷۸ \times ۱۰^{-۳}\,\cancel{mol\,Fe_2O_3} \times \frac{۲\,\cancel{mol\,Fe}}{\cancel{mol\,Fe_2O_3}} \times ۵۵٫۸۴۷\,\frac{g\,Fe}{\cancel{mol\,Fe}}$$

$$= ۰٫۳۷۷۲۸\,g\,Fe$$

$$\text{درصد Fe} = \frac{۰٫۳۷۷۲۸\,g\,Fe}{۱٫۱۳۲۴\,g\ \text{نمونه}} \times ۱۰۰\% = ۳۳٫۳۱۷ = ۳۳٫۳۲\%$$

(ب) به طوری‌که با معادلات موازنه‌شدهٔ زیر نشان داده شده است، ۳ مول از $Fe_2O_3$ هم‌ارز شیمیایی ۲ مول از $Fe_3O_4$ است. یعنی،



$$3\,Fe_2O_3 \rightarrow 2\,Fe_3O_4 + \frac{1}{2}\,O_2$$

$$\text{جرم } Fe_3O_4 = \text{۳ر۳۷۷۸} \times \text{۱۰}^{-\text{۳}}\ \text{mol } Fe_2O_3 \times \frac{\text{۲ mol } Fe_3O_4}{\text{۳ mol } Fe_2O_3}$$

$$\times \frac{\text{۲۳۱ر۵۴ g } Fe_3O_4}{\text{mol } Fe_3O_4} = \text{۰ر۵۲۱۴۰ g } Fe_3O_4$$

$$\text{درصد } Fe_3O_4 = \frac{\text{۰ر۵۱۴۰ g } Fe_3O_4}{\text{۱ر۱۳۲۴ g نمونه}} \times \text{۱۰۰٪} = \text{۴۶ر۰۴۴} = \text{۴۶ر۰۴٪}$$

### مثال ۶ـ۳

یک نمونهٔ ۰ر۲۳۵۶ گرمی حاوی تنها $NaCl$ (۵۸ر۴۴ g/mol) و $BaCl_2$ (۲۰۸ر۲۵ g/mol)، ۰ر۴۶۳۷ g از $AgCl$ خشک (۱۴۳ر۳۲ g/mol) به‌دست داد. درصد هر ترکیب هالوژن را در نمونه محاسبه کنید.

در صورتی‌که $x$ را برابر جرم $NaCl$ برحسب گرم و $y$ را برابر جرم $BaCl_2$ برحسب گرم درنظر بگیریم، می‌توان معادلهٔ اول زیر را نوشت

$$x + y = \text{۰ر۲۳۵۶ g نمونه}$$

برای به دست‌آوردن جرم $AgCl$ از $NaCl$، می‌توان نوشت

$$\text{جرم } AgCl \text{ از } NaCl = x\ \text{g NaCl} \times \frac{\text{۱ mol NaCl}}{\text{۵۸ر۴۴۲ g NaCl}} \times \frac{\text{۱ mol AgCl}}{\text{mol NaCl}}$$

$$\times \frac{\text{۱۴۳ر۳۲ g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = \text{۲ر۴۵۲۳۵}x\ \text{g AgCl}$$

$$\text{جرم } AgCl \text{ از } BaCl_2 = y\ \text{g } BaCl_2 \times \frac{\text{۱ mol } BaCl_2}{\text{۲۰۸ر۲۳ g } BaCl_2} \times \frac{\text{۲ mol AgCl}}{\text{mol } BaCl_2}$$

$$\times \frac{\text{۱۴۳ر۳۲ g AgCl}}{\text{mol AgCl}} = \text{۱ر۳۷۶۵۵}y\ \text{g AgCl}$$

لذا،

$$\text{۰ر۴۶۳۷ g AgCl} = \text{۲ر۴۵۲۳۵}x\ \text{g AgCl} + \text{۱ر۳۷۶۵۵}y\ \text{g AgCl}$$

با جایگزینی معادلهٔ اول داریم

$$۰٫۴۶۳۷ = ۲٫۴۵۲۳۵\,(۰٫۲۳۵۶ - y) + ۱٫۳۷۶۵۵y$$

این معادله به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$y = \frac{۰٫۵۷۷۷۷ - ۰٫۴۶۳۷}{۲٫۴۵۲۳۵ - ۱٫۳۷۶۵۵} = ۰٫۱۰۶۰۳\text{g } BaCl_2$$

و

$$\text{درصد } BaCl_2 = \frac{۰٫۱۰۶۰۳\text{g } BaCl_2}{\text{نمونه } ۰٫۲۳۵۶\text{g}} \times ۱۰۰\% = ۴۵٫۰۱\%$$

$$\text{درصد } NaCl = ۱۰۰٫۰۰ - ۴۵٫۰۱ = ۵۴٫۹۹\%$$

## ٦ د. کاربرد روشهای وزن‌سنجی

روشهای وزن‌سنجی برای اکثر آنیونها و کاتیونهای معدنی و همچنین برای گونه‌های خنثی مانند آب، گوگرد دیوکسید، کربن دیوکسید، و یُد ابداع شده است. اجسام آلی متنوعی را نیز می‌توان به طریقهٔ وزن‌سنجی تعیین کرد. مثالها عبارت‌اند از لاکتوز در مواد لبنی، سالیسیلاتها در مواد دارویی، فنول‌فتالئین در داروهای ملین، نیکوتین در آفت‌کشها، کلسترول در حبوبات و بنزالدهید در محصولات استخراج بادام. در واقع، روشهای وزن‌سنجی در بین پرکاربردترین تمام روشهای تجزیه‌ای قرار دارند.

---

**روشهای وزن‌سنجی به مرحلهٔ درجه‌بندی یا استانداردکردن (که تمام روشهای تجزیه‌ای دیگر بجز کربن سنجی نیاز دارند)، به علت اینکه نتایج مستقیماً از داده‌های تجربی و جرمهای مولی محاسبه می‌شوند، نیازی ندارند. لذا، هنگامی‌که قرار است تنها یک یا دو نمونه تجزیه شود، روش وزن‌سنجی می‌تواند روش برگزیده باشد، زیرا در مقایسه با روشهایی که به تهیه و استانداردکردن و درجه‌بندی نیاز دارند، به دقت و کوشش کمتری نیاز دارد.**

---

### ٦ د ـ ۱. عاملهای رسوب‌دهندهٔ معدنی

واکنشگرهای آلی زیادی برای تعیین وزن‌سنجی گونه‌های معدنی ابداع شده است. برخی از این واکنشگرها در مقایسه با اکثر واکنشگرهای معدنی فهرست‌شده در جدول ۶ـ۲، به مقدار قابل توجهی در واکنشهای خود گزینشی‌ترند.

با دو نوع واکنشگر آلی سر و کار داریم. یک نوع، محصولات نایونی کمی محلول به نام *ترکیبات کوئوردیناسیون* تشکیل می‌دهد؛ دیگری محصولاتی تشکیل می‌دهد که در آنها پیوند بین گونهٔ معدنی و واکنشگر عمدتاً یونی است.

### جدول ۶ـ۲ برخی عاملهای رسوب‌دهندهٔ معدنی*

| عامل رسوب‌دهنده | عنصر رسوب داده شده** |
|---|---|
| $NH_3(aq)$ | **Be**($BeO$), **Al**($Al_2O_3$), **Sc**($Sc_2O_3$), Cr($Cr_2O_3$),*** **Fe**($Fe_2O_3$), Ga($Ga_2O_3$), Zr($ZrO_2$), **In**($In_2O_3$), Sn($SnO_2$), U($U_3O_8$) |
| $H_2S$ | Cu($CuO$),*** **Zn**($ZnO$, یا $ZnSO_4$), **Ge**($GeO_2$), As($As_2O_3$, یا $As_2O_5$), Mo($MoO_3$),Sn($SnO_2$),*** Sb($Sb_2O_3$, یا $Sb_2O_5$), Bi($Bi_2S_3$) |
| $(NH_4)_2S$ | Hg($HgS$), Co($Co_3O_4$) |
| $(NH_4)_2HPO_4$ | **Mg**($Mg_2P_2O_7$), Al($AlPO_4$), Mn($Mn_2P_2O_7$), Zn($Zn_2P_2O_7$), Zr($Zr_2P_2O_7$), Cd($Cd_2P_2O7$), Bi($BiPO_4$) |
| $H_2SO_4$ | Li, Mn, **Sr**, **Cd**, **Pb**, **Ba** (همهٔ سولفاتها) |
| $H_2PtCl_6$ | K($K_2PtCl_6$, یا Pt),Rb($Rb_2PtCl_6$), Cs($Cs_2PtCl_6$) |
| $H_2C_2O_4$ | Ca($CaO$), Sr($SrO$), **Th**($ThO_2$) |
| $(NH_4)_2MoO_4$ | Cd($CdMoO_4$),*** Pb($PbMoO_4$) |
| $HCl$ | **Ag**($AgCl$), Hg($Hg_2Cl_2$), Na (به صورت NaCl از بوتیل‌الکل) Si($SiO_2$) |
| $AgNO_3$ | **Cl**($AgCl$), Br($AgBr$), I($AgI$) |
| $(NH_4)_2CO_3$ | **Bi**($Bi_2O_3$) |
| $NH_4SCN$ | Cu[$Cu_2(SCN)_2$] |
| $NaHCO_3$ | Ru, Os, Ir (به صورت اکسیدهای آبدار رسوب داده می‌شوند؛ با $H_2$ به حالت فلزی کاهیده می‌شوند) |
| $HNO_3$ | Sn($SnO_2$) |
| $H_5IO_6$ | Hg[$Hg_5(IO_6)_2$] |
| $NaCl$, $Pb(NO_3)_2$ | F($PbClF$) |
| $BaCl_2$ | **$SO_4^{2-}$**($BaSO_4$) |
| $MgCl_2$, $NH_4Cl$ | **$PO_4^{3-}$**($Mg_2P_2O_7$) |

* از مرجع ۶ گرفته شده است.

** نوع با حروف درشت نشان می‌دهد که تجزیهٔ وزن‌سنجی برای عنصر یا یون روش مرجح است. شکل توزین در پرانتز نشان داده شده است.

*** این علامت نشان می‌دهد که روش وزن‌سنجی به‌ندرت به‌کار می‌رود.

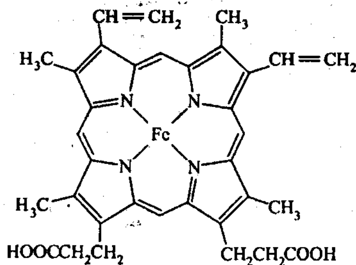
خط زیر اجسام (—) با اعتمادترین روش وزن‌سنجی را نشان می‌دهد.

واکنشگرهای آلی که ترکیبات کوئوردیناسیون کم محلول تشکیل می‌دهند نوعاً حداقل دو گروه عاملی دارند. هر یک از این گروهها قادر است با دادن یک زوج الکترون با یک کاتیون پیوند تشکیل دهد. گروههای عاملی طوری در مولکول قرار گرفته‌اند که از واکنش آنها یک حلقهٔ پنج یا شش عضوی حاصل می‌شود. واکنشگرهایی که ترکیبات از این نوع تشکیل می‌دهند، *عوامل کی‌لیت‌ساز* و محصولات آنها *کی‌لیت* نامیده می‌شوند.

کی‌لیتهای فلزی نسبتاً غیرقطبی‌اند و در نتیجه، انحلالپذیری آنها در آب کم ولی در مایعات آلی زیاد است. این ترکیبات معمولاً چگالی پایینی دارند و اغلب به‌شدت رنگی‌اند. از آنجا که ترکیبات کوئوردیناسیون با آب تر نمی‌شوند، به‌سهولت در دماهای پایینی نم آنها خارج می‌شود. دو عامل کی‌لیت‌ساز که بیشترین کاربرد را دارند در بند زیر تشریح می‌شوند.

---

**کی‌لیتها عبارت‌اند از ترکیبات آلی فلزی حلقه‌ای که در آنها فلز قسمتی از یک یا چند حلقهٔ پنج یا شش عضوی است. کی‌لیت نشان داده‌شده در زیر هِم است، که قسمتی از هموگلوبین، مولکول حامل اکسیژن در خون انسان است.**



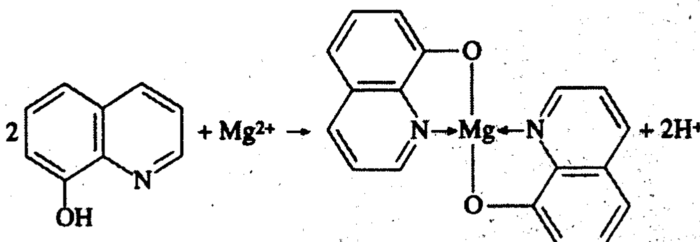

به چهار حلقهٔ شش عضوی که با Fe تشکیل می‌شود، توجه کنید.

به چهار حلقهٔ شش عضوی که با $Fe^{2+}$ تشکیل می‌شود، توجه کنید.

---

### ۸ـ هیدروکسی‌کینولین

تقریباً دو دوجین کاتیون کی‌لیتهای انحلالپذیری با ۸ـ هیدروکسی کینولین تشکیل می‌دهند. ساختار منیزیم ۸ـ هیدروکسی‌کینولین یکی از این کی‌لیتهای نوعی است.

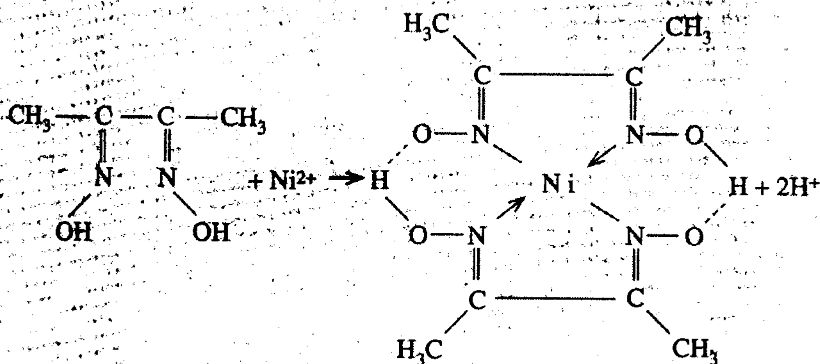


۸ـهیدروکسی کینولین را گاهی *اکسین* می‌نامند.

انحلالپذیری ۸ـهیدروکسی‌کینولات فلزات از کاتیون به کاتیون به طور گسترده‌ای تغییر می‌کند و به pH وابسته است، زیرا ۸ـهیدروکسی‌کینولین همیشه طی واکنش کی‌لیت‌سازی پروتون‌زدایی می‌شود. بنابراین، در کاربرد ۸ـهیدروکسی‌کینولین، می‌توان با کنترل pH به درجهٔ قابل توجهی از گزینش‌پذیری دست یافت.

## دی‌متیل‌گلی‌اکسیم

دی‌متیل‌گلی‌اکسیم یک عامل رسوب‌دهندهٔ آلی است که از نظر ویژه‌بودن بدون رقیب است. تنها نیکل (II) از محلول کمی قلیایی رسوب داده می‌شود. واکنش چنین است:




رسوب به حدی حجیم است که تنها مقادیر کوچکی از نیکل را می‌توان به‌راحتی مورد عمل قرار داد. این رسوب همچنین تمایل زیادی دارد تا هنگام صاف‌کردن و شستشو از دیواره‌های ظرف به بالا بخزد. رسوب به‌سهولت در $110\ ^{\circ}C$ خشک می‌شود و ترکیب نشان داده شده با فرمول را دارد.

ظاهر نیکل دی‌متیل‌گلی‌اکسیم تماشایی است. رنگ قرمز روشن زیبایی دارد. عکسی از رسوب در شکل رنگی ۸ نشان داده شده است.

خزیدن فرایندی است که توسط آن رسوب (معمولاً یک کی‌لیت آلی فلزی) از دیواره‌های سطح مرطوب یک ظرف شیشه‌ای یا یک کاغذ صافی بالا می‌رود.

پتاسیم تترافنیل‌بوران به جای کی‌لیت، یک نمک است.

جدول ۶-۳ برخی عوامل کاهندهٔ به‌کار گرفته‌شده در روشهای وزن‌سنجی

| عامل کاهنده | آنالیت |
|---|---|
| $SO_2$ | Se, Au |
| $SO_2 + H_2NOH$ | Te |
| $H_2NOH$ | Se |
| $H_2C_2O_4$ | Au |
| $H_2$ | Re, Ir |
| HCOOH | Pt |
| $NaNO_2$ | Au |
| $SnCl_2$ | Hg |
| کاهش الکترولیتی | Co, Ni, Cu, Zn, Ag, In |
| | Sn, Sb, Cd, Re, Bi |

#### سدیم تترافنیل‌بوران

سدیم تترافنیل بوران، $(C_6H_5)_4B^-Na^+$، مثال مهمی از یک واکنشگر رسوب‌دهندهٔ آلی است که رسوبهای نمک‌شکل تشکیل می‌دهد. در محلولهای اسید معدنی سرد، یک عامل رسوب‌دهندهٔ نزدیک به‌ویژه برای یونهای پتاسیم و آمونیوم است. ترکیب رسوبها استوکیومتری است و حاوی یک مول یون پتاسیم یا آمونیوم برای هر مول یون تترافنیل‌بوران است؛ این ترکیبات یونی به‌سهولت صاف می‌شوند و می‌توان آنها را در $۱۰۵^\circ C$ تا $۱۲۰^\circ C$ به وزن ثابت رساند. تنها جیوهٔ (II)، روبیدیم و سزیم تداخل می‌کنند و باید قبل از عمل حذف شوند.

### ۶ د ـ ۳. تجزیهٔ گروههای عاملی آلی

چند واکنشگر به طور گزینشی با برخی از گروههای عاملی آلی واکنش می‌دهند و لذا می‌توان آنها را برای تعیین اکثر ترکیبات حاوی این گروهها به‌کار برد. فهرستی از واکنشگرهای گروه عاملی وزن‌سنجی در جدول ۶-۴ داده شده است. بسیاری از واکنشهای نشان داده شده را می‌توان برای کاربردهای حجم‌سنجی و طیف نورسنجی نیز به‌کار برد.

### ۶ د ـ ۴. روشهای تبخیر

متداولترین دو روش وزن‌سنجی مبتنی بر تبخیر، روشهای برای آب و کربن دیوکسید هستند.

آب به طور کمّی به وسیلهٔ اشتعال از بسیاری از نمونه‌های معدنی حذف می‌شود. در تعیین مستقیم، آب را روی هر یک از چند عامل خشک‌کن جامد جمع‌آوری و جرم آن را از روی افزایش جرم عامل خشک‌کن تعیین می‌کنند.

جدول ۶ـ۴ روشهای وزن‌سنجی برای گروههای عاملی آلی

| گروه عاملی | اساس روش | واکنش و محصول توزین‌شده* |
|---|---|---|
| کربنیل | جرم رسوب با ۲، ۴- دی‌نیتروفنیل هیدرازین | $RCHO + H_2NNHC_6H_3(NO_2)_2 \longrightarrow \underline{R{-}CH = NNHC_6H_3(NO_2)_2(s)} + H_2O$ (RCOR′ به همین نحو واکنش می‌دهد.) |
| کربنیل آروماتیک | جرم $CO_2$ تشکیل‌شده در ۲۳۰ °C درکینولین؛ $CO_2$ تقطیر، جذب و توزین می‌شود. | $ArCHO \xrightarrow[CuCO_3]{۲۳۰\,°C} Ar + \underline{CO_2(g)}$ |
| متوکسیل و اتوکسیل | جرم AgI تشکیل‌شده بعد از تقطیر و تجزیهٔ $CH_3I$ یا $C_2H_5I$ | $\left.\begin{array}{l} ROCH_3 + HI \longrightarrow ROH + CH_3I \\ RCOOCH_3 + HI \longrightarrow RCOOH + CH_3I \\ ROC_2H_5 + HI \longrightarrow ROH + C_2H_5I \end{array}\right\} CH_3I + Ag^+ + H_2O \longrightarrow \underline{AgI(s)} + CH_3OH$ |
| نیتروی آروماتیک | اتلاف جرم Sn | $RNO_2 + \underline{3/2Sn(s)} + 6H^+ \longrightarrow RNH_2 + 3/2Sn^{4+} + 2H_2O$ |
| آزو | اتلاف جرم Cu | $RN = NR' + \underline{2Cu(s)} + 4H^+ \longrightarrow RNH_2 + R'NH_2 + 2Cu^{2+}$ |
| فسفات | جرم نمک Ba | $ROP(=O)(OH)_2 + Ba^{2+} \longrightarrow ROP(=O)O_2Ba(s) + 2H^+$ |
| سولفامیک اسید | جرم $BaSO_4$ بعد از اکسایش با $HNO_2$ | $RNHSO_3H + HNO_2 + Ba^{2+} \longrightarrow ROH + \underline{BaSO_4(s)} + N_2 + 2H^+$ |
| سولفینیک اسید | جرم $Fe_2O_3$ بعد از اشتعال Fe(III) سولفینات | $3ROSOH + Fe^{3+} \longrightarrow (ROSO)_3Fe(s) + 3H^+$<br>$(ROSO)_3Fe \xrightarrow[O_2]{} CO_2 + H_2O + SO_2 + \underline{Fe_2O_3(s)}$ |

* خطی زیر جسم توزین‌شده کشیده شده است.

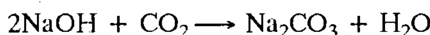
روش غیرمستقیمی که در آن مقدار آب با اتلاف جرم نمونه طی گرمادادن تعیین می‌شود، کمتر رضایت‌بخش است، زیرا باید فرض کرد که آب تنها جزء تبخیر شده است. این فرض اغلب نادرست است، زیرا گرمادادن بسیاری از اجسام به تجزیهٔ آنها و در نتیجه به تغییری در جرم، بدون توجه به وجود آب، منجر می‌شود. با وجود این، روش غیرمستقیم کاربرد گسترده‌ای برای تعیین آب در بازرگانی دارد. مثلاً، یک دستگاه نیم‌خودگردان برای تعیین نم در دانه‌های حبوبات را می‌توان خریداری کرد. این دستگاه متشکل از یک ترازوی سکودار است که روی آن ۱۰ g نمونه با یک لامپ زیرقرمز گرما داده می‌شود. درصد باقیمانده مستقیماً خوانده می‌شود.

---

**دستگاههای خودکار برای تعیین روزمرهٔ آب در محصولات مختلف کشاورزی و بازرگانی توسط چند سازندهٔ دستگاه به فروش می‌رسند.**

---

کربناتها معمولاً با اسیدها تجزیه می‌شوند تا کربن‌دیوکسید به دست دهند که به‌آسانی با گرما از محلول خارج می‌شود (مثال ۶-۲ را ببینید). مانند تجزیهٔ مستقیم برای آب، جرم کربن‌دیوکسید از افزایش در جرم یک جاذب جامد به‌دست می‌آید. آسکاریت II، که متشکل از سدیم هیدروکسید روی یک سیلیکات نالیفی است، کربن‌دیوکسید را با واکنش زیر نگه می‌دارد



$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

لولهٔ جاذب همچنین باید حاوی یک عامل خشک‌کن باشد تا از اتلاف آب متصاعدشده جلوگیری کند.

سولفیدها و سولفیتها را نیز می‌توان با تبخیر تعیین کرد. هیدروژن سولفید یا گوگرددیوکسید متصاعدشده از نمونهٔ بعد از عمل با اسید روی یک جاذب مناسب جمع‌آوری می‌شود.

در نهایت، روش کلاسیک برای تعیین کربن و هیدروژن در ترکیبات آلی یک روش وزن‌سنجی است که در آن محصولات احتراق ($H_2O$ و $CO_2$) به طور گزینشی روی جاذبهای توزین‌شده جمع‌آوری می‌شوند. افزایش در جرم به عنوان یک پارامتر تجزیه‌ای به‌کار گرفته می‌شود.

## ۶ هـ. سؤالات و مسائل

۶-۱. تفاوت بین موارد زیر را شرح دهید:

*(الف) رسوب کلوییدی و بلوری

(ب) واکنشگرهای رسوب‌دهندهٔ ویژه و گزینشی

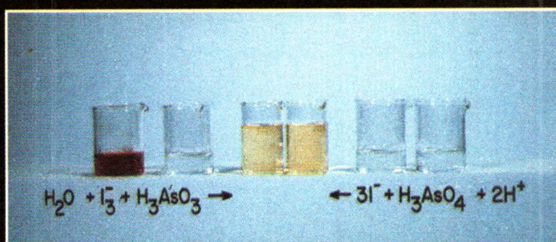
*(ج) رسوبگیری و همرسوبی

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

## صفحهٔ رنگی ۱

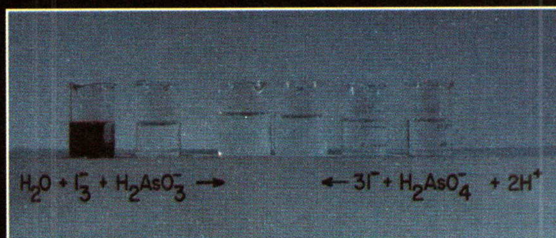
تعادل شیمیایی ۱: واکنش بین ید و آرسنیک (III) در ۱ = pH
(الف) یک میلی‌مول $I_3^-$ به یک میلی‌مول $H_3AlO_3$ افزوده شده است. (ب) سه میلی‌مول $I^-$ به یک میلی‌مول $H_3AlO_4$ افزوده شده است (بخش ۳ ب ـ ۱ را ببینید).




(الف) (ب)

## صفحهٔ رنگی ۲

تعادل شیمیایی ۲: همان واکنش در صفحهٔ رنگی ۱۶ر۷=pH انجام شده است (بخش ۳ ب ـ ۱ را ببینید).




## صفحهٔ رنگی ۳

تعادل شیمیایی ۳: واکنش بین ید و فروسیانید. (الف) یک میلی‌مول $I_3^-$ به دو میلی‌مول $Fe(CN)_6^{4-}$ افزوده شده‌است. (ب) سه میلی‌مول $I^-$ به دو میلی‌مول $Fe(CN)_6^{3-}$ افزوده شده است (بخش ۳ ب ـ ۱ را ببینید).




(الف) (ب)

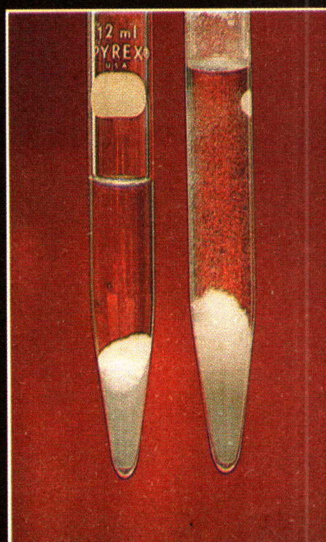
## صفحهٔ رنگی ۴

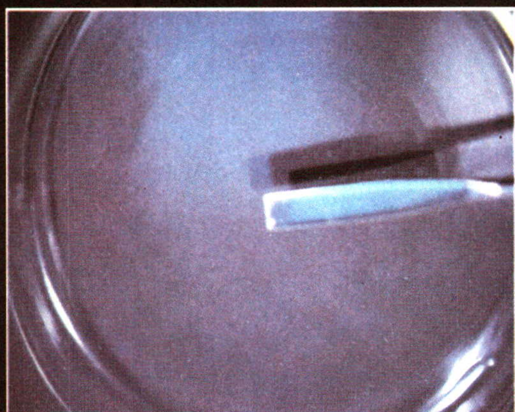
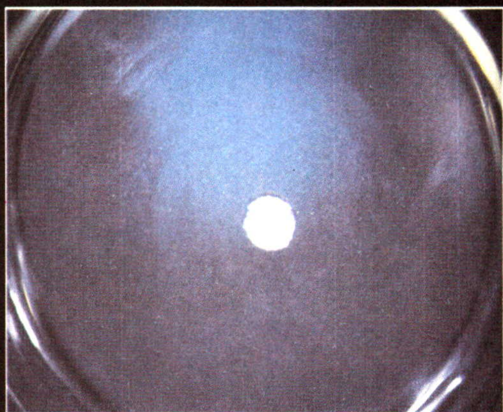
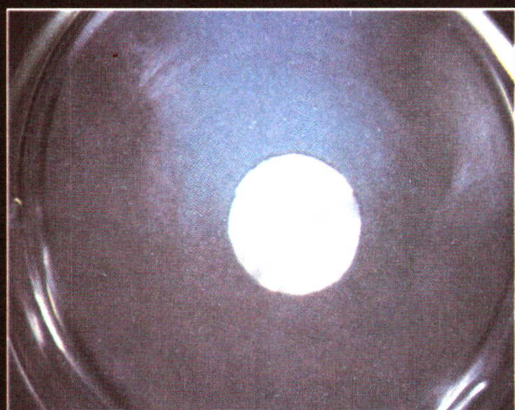
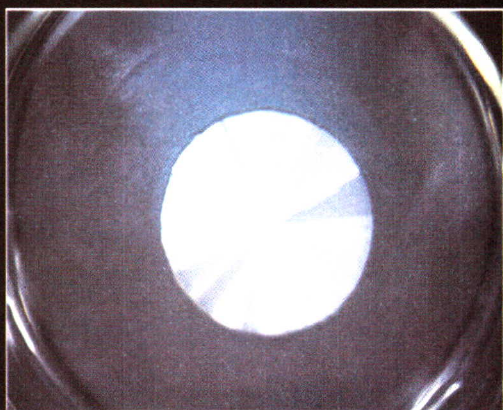
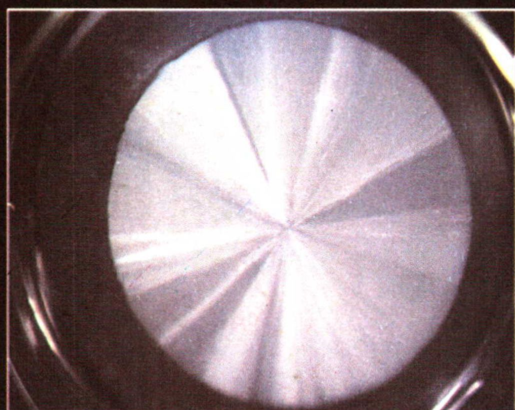
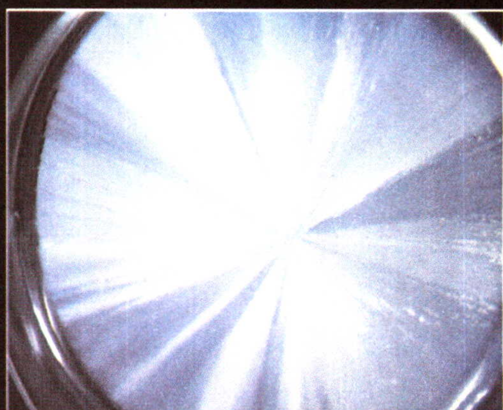
اثر یون مشترک. لولهٔ آزمایش در سمت چپ حاوی محلول سیرشده‌ای از نقره استات، AGOAc است. تعادل زیر در لولهٔ آزمایش برقرار می‌شود:



$$AgOAc(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + OAc^-(aq)$$

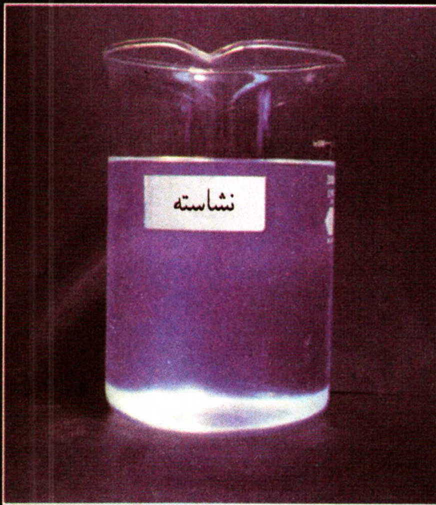
هنگامی که $AgNO_3$ به لولهٔ آزمایش اضافه شود، تعادل به سمت چپ جابه‌جا می‌شود تا به طوری که در لولهٔ آزمایش سمت راست نشان داده شده است، AgOAc بیشتری تشکیل دهد (بخش ۳ ب ـ ۳ را ببینید).

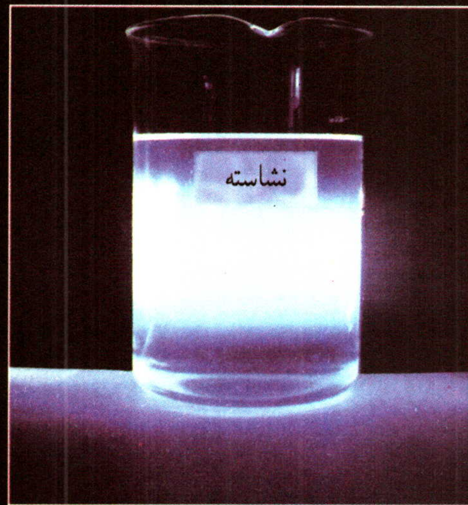


**صفحهٔ رنگی ۵**

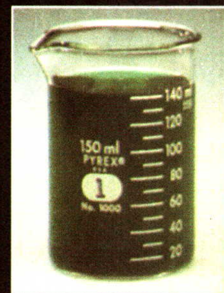
تبلور سدیم استات از محلول سیرشده (بخش ۶ الف ـ ۱).






**صفحهٔ رنگی ۶**

اثر تیندال (یادداشت در صفحهٔ ۱۵۰ را ببینید).





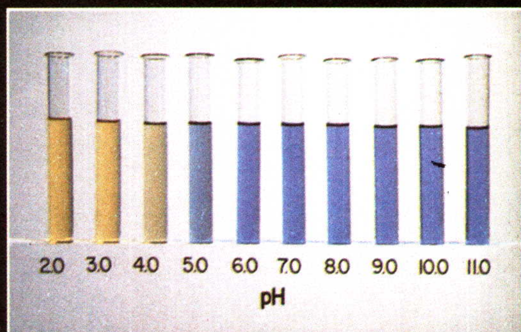

**صفحهٔ رنگی ۸**

هنگامی که دی‌متیل گلی‌اکسیم به محلول کمی بازی از $Ni^{2+}(aq)$ اضافه شود، نشان داده شده در بالا، رسوب قرمز روشن $Ni(C_4H_7N_2O_2)_2$ تشکیل می‌شود که در بشر پایین نشان داده شده است (بخش ۶ د ـ ۲).

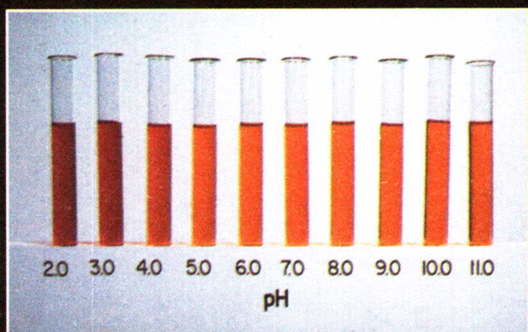


**صفحهٔ رنگی ۷**

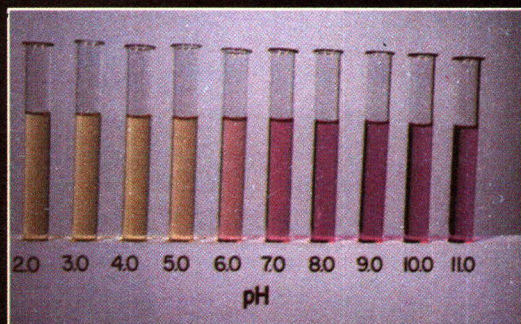
رسوبگیری $0{,}041\,g$ از Fe(III) با $NH_3$ (چپ) و رسوبگیری همگن همان مقدار از آهن با اوره (راست) (بخش ۶ الف ـ ۵ را ببینید).



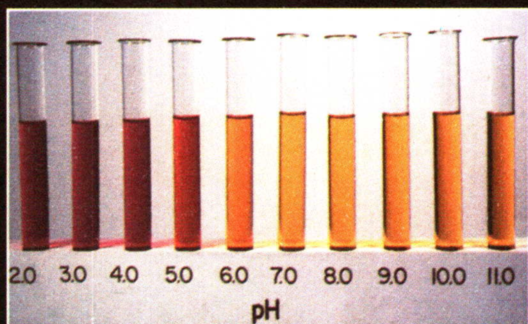

سبز برموکرزول (۸ر۳ تا ۴ر۵)



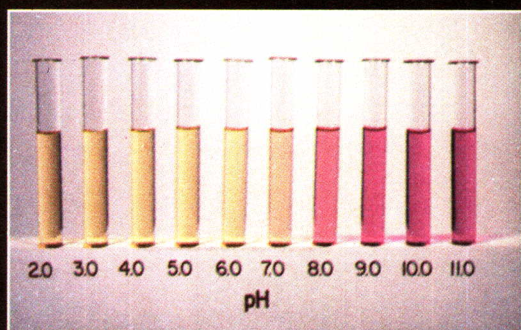

نارنجی متیل (۱ر۳ تا ۴ر۴)



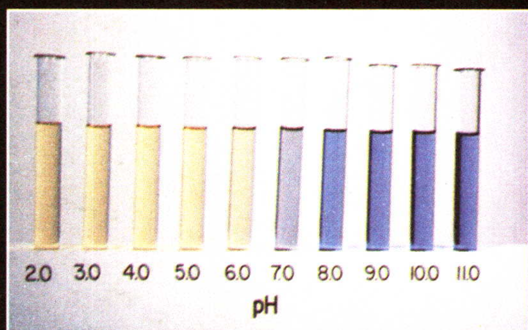

قرمز کلروفنول (۲ر۵ تا ۸ر۶)



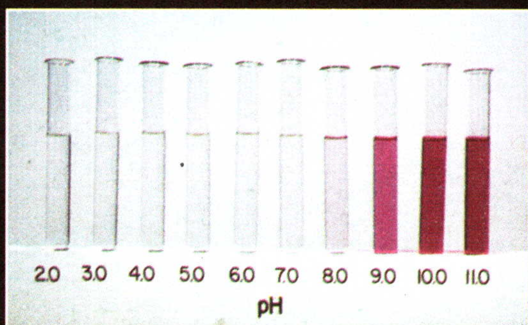

قرمز متیل (۲ر۴ تا ۳ر۶)




قرمز کرزول (۲ر۷ تا ۷ر۸)




آبی برموتیمول (۰ر۶ تا ۶ر۷)



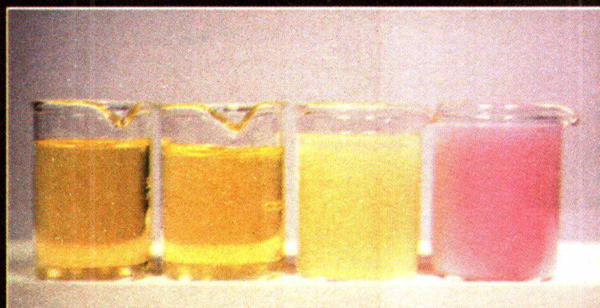

فنول‌فتالئین (۳ر۸ تا ۰ر۱۰)

## صفحهٔ رنگی ۹

شناساگرهای اسید ـ باز و گسترهٔ تغییر رنگ pH آنها (بخش ۱۰ الف ـ ۲).

## صفحهٔ رنگی ۱۰

تعیین نقره‌سنجی کلرید: روش فاجانز (بخش ۱۳ ب ـ ۱). (الف) ′۲، ′۷ ـ دی‌کلرو فلوئوروسئین؛ (ب) همان، به اضافهٔ ۱mL از $Ag^+$ ۱۰M ر۰. به عدم وجود رسوب توجه کنید؛ (ج) همان، به اضافهٔ AgCl و اضافی $Cl^-$؛ (د) به اضافهٔ AgCl و اولین اضافی جزئی از $Ag^+$.



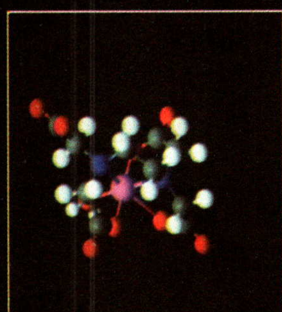
(الف) (ب) (ج) (د)

## صفحهٔ رنگی ۱۱

در (ج) و (د) AgCl منعقد شده است. توجه کنید که در (د) رنگینه روی رسوب به پایین حمل شده است و محلول روی رسوب زلال است، در حالی که در (ج) رنگینه در محلول باقی می‌ماند (بخش ۱۳ ب ـ ۱).



(الف) (ب) (ج) (د)



## صفحهٔ رنگی ۱۲

الگوی یک کی‌لیت کاتیون/ EDTA (بخش ۱۴ ب ـ ۲).

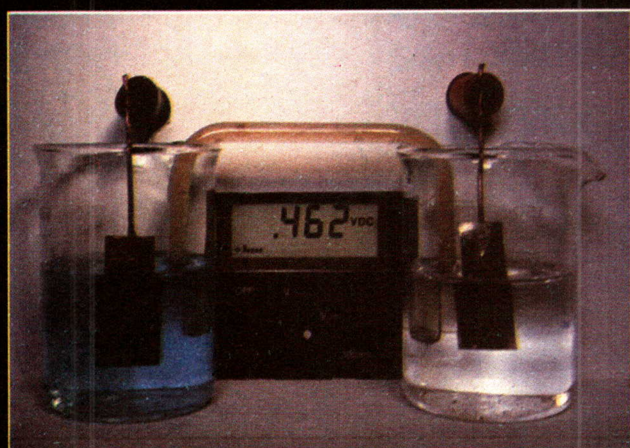


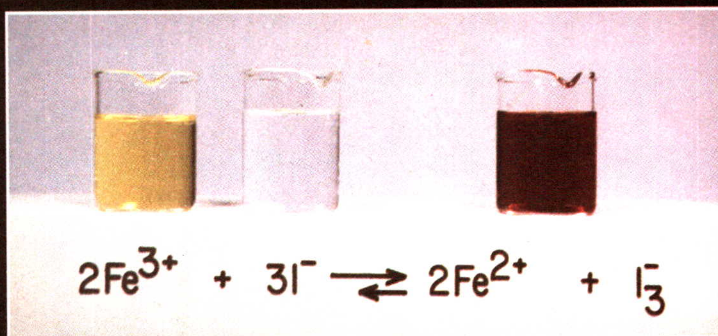
## صفحهٔ رنگی ۱۳

کاهش نقره (I) به وسیلهٔ واکنش مستقیم با مس: «درخت نقره» (بخش ۱۵ الف ـ ۲).

## صفحهٔ رنگی ۱۴

کاهش نقره (I) به وسیلهٔ مس در یک سلول الکتروشیمیایی (بخش ۱۵ الف ـ ۲).





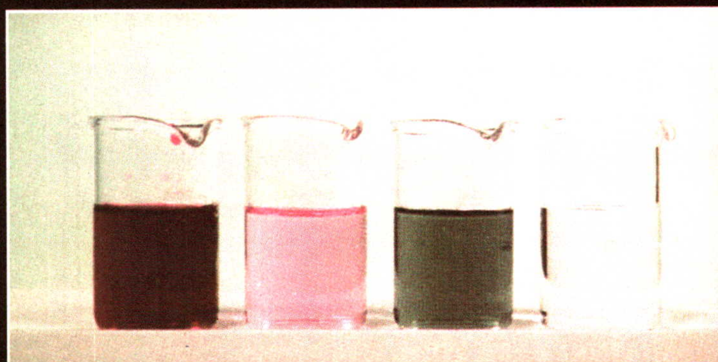


$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$$

(الف) (ب) (ج) (د)

**صفحهٔ رنگی ۱۵**

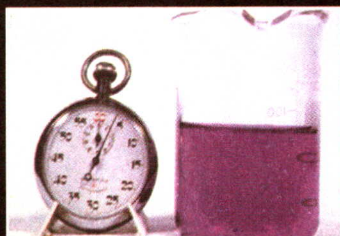
واکنش بین آهن (III) و ید (یادداشت در صفحهٔ ۴۲۳ را ببینید).



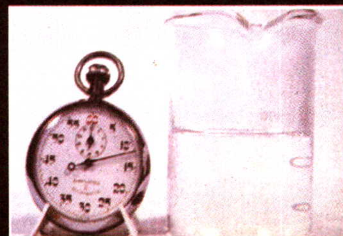
(الف) (ب) (ج) (د)

**صفحهٔ رنگی ۱۶**

نقطهٔ پایانی نشاسته/ید (بخش ۱۷ ب ـ ۲): (الف) محلول ید؛ (ب) همان، چند قطره قبل از نقطهٔ هم‌ارزی؛ (ب) همان، چند قطره پیش از نقطهٔ هم‌ارزی؛ (ج) همان مانند (ب)، با افزایش نشاسته؛ (د) مانند (ج) در نقطهٔ هم‌ارزی (بخش ۱۷ ب ـ ۲).







**صفحهٔ رنگی ۱۷**

وابستگی به زمان واکنش بین پرمنگنات و اکسالات (بخش ۱۷ ج ـ ۱).

(د) والختی و لخته‌شدن

*(ه) احتباس و تشکیل بلور مختلط

(و) هسته‌زایی و رشد ذره

۶ـ۲. موارد زیر را تعریف کنید:

*(الف) هضم

(ب) جذب سطحی

*(ج) رسوبگیری مجدد

(د) رسوبگیری از محلول همگن

*(ه) لایهٔ مضاعف الکتریکی

(و) مساحت سطح ویژه

(ز) ابرسیری نسبی

*۶ـ۳. مشخصات ساختاری یک عامل کی‌لیت‌ساز چیست؟

۶ـ۴. چگونه ابرسیری نسبی را می‌توان طی تشکیل رسوب تغییر داد؟

*۶ـ۵. یک محلول آبی حاوی $NaNO_3$ و KSCN است. یون تیوسیانات با افزایش $AgNO_3$ به‌صورت AgSCN رسوب داده می‌شود. بعد از اینکه مقدار اضافی از واکنشگر رسوب‌دهنده اضافه شد،

(الف) بار روی سطح ذرات کلوییدی لخته‌شده چیست؟

(ب) منبع بار چیست؟

(ج) چه یونهایی در لایهٔ یونی مخالف غالب‌اند؟

۶ـ۶. به طور اختصار شرح دهید که چرا AgCl تولیدشده در تعیین وزن سنجی نقره در مقایسه با AgCl تولیدشده در تعیین وزن‌سنجی کلرید ذاتاً خالصتر است.

*۶ـ۷. والختی چیست و چگونه از آن جلوگیری می‌شود؟

۶ـ۸. یک روش رسوبگیری برای جداسازی $K^+$ از $Na^+$ و $Li^+$ پیشنهاد کنید.

۶ـ۹. روشی برای رسوبگیری همگن کاتیونهای زیر پیشنهاد کنید:

*(الف) $Al^{3+}$ از محلولی که حاوی $Na^+$ نیز هست.

(ب) $Ni^{2+}$ از محلولی که حاوی $Cu^{2+}$ نیز هست.

*(ج) $Pb^{2+}$ از محلولی که حاوی $Ba^{2+}$ نیز هست.

(د) $Cu^{2+}$ از محلولی که حاوی $Ca^{2+}$ نیز هست.

۶ـ۱۰. فرمولهای شیمیایی را برای تولید ضریب استوکیومتری لازم جهت بیان نتایج یک تجزیهٔ وزن‌سنجی برحسب جسم طرف راست، در صورتی‌که شکل توزین جسم طرف چپ باشد، به‌کار برید.

| موردنظر | توزین | موردنظر | توزین |
|---|---|---|---|
| *(الف) $CO_2$ | $BaCO_3$ | (و) $UO_2$ | $U_3O_8$ |
| (ب) Mg | $Mg_2P_2O_7$ | *(ز) $C_8H_6O_3Cl_2$ | AgCl |
| *(ج) $K_2O$ | $(C_6H_5)_4BK$ | (ح) $CoSiF_6 . 6H_2O$ | $Co_3O_4$ |
| (د) Bi | $Bi_2O_3$ | *(ط) $CoSiF_6 . 6H_2O$ | $H_2O$ |
| *(هـ) $H_2S$ | $CdSO_4$ | *(ی) $CoSiF_6 . 6H_2O$ | PbClF |

۶-۱۱. به اختصار شرح دهید که چرا کوچکترین ضریب استوکیومتری همراه با رسوبی است که بزرگترین جرم را برای یک جرم معین آنالیت به دست می‌دهد.

*۶-۱۲. چه جرمی از $Ag_2CrO_4$ را می‌توان از ۱٫۲۰۰ g
(الف) $AgNO_3$ و (ب) $K_2CrO_4$ تولید کرد؟

۶-۱۳. چه جرمی از $Mg(OH)_2$ را می‌توان از ۰٫۷۵۰ g از مواد زیر تولید کرد
(الف) $Ba(OH)_2$؟ (ب) $MgCl_2$؟

۶-۱۴. چه جرمی از AgCl را می‌توان از ۰٫۴۰۰ g نمونه‌ای که عیار آن ۴۱٫۳٪ است تولید کرد
*(الف) KCl؟ (ب) $MgCl_2$؟ *(ج) $FeCl_3$؟

*۶-۱۵. حاصلضرب انحلالپذیری برای $AgIO_3$ و $Ce(IO_3)_3$ به ترتیب $3{,}0 \times 10^{-8}$ و $3{,}2 \times 10^{-10}$ است. چه ترکیبی بیشتر حل می‌شود و چه مقدار؟

۶-۱۶. حاصلضرب انحلالپذیری $PbI_2$ و $PbSO_4$ به ترتیب $7{,}9 \times 10^{-9}$ و $1{,}6 \times 10^{-8}$ است. چه ترکیبی انحلالپذیرتر است و چه مقدار؟

۶-۱۷. چه جرمی از $CO_2$ از ۱٫۲۰۴ g نمونه که نسبت به $MgCO_3$، ۳۶٫۰٪ و نسبت به $K_2CO_3$، ۴۴٫۰٪ جرمی است، متصاعد می‌شود؟

*۶-۱۸. یک حجم ۵۰٫۰ میلی‌لیتری از یک محلول حاوی ۰٫۲۰۰ g از $BaCl_2 . 2H_2O$ با ۵۰٫۰ mL از یک محلول حاوی ۰٫۳۰۰ g از $NaIO_3$ مخلوط می‌شود. فرض کنید که انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ در آب بسیار ناچیز است. موارد زیر را حساب کنید.
(الف) جرم رسوب $Ba(IO_3)_2$ را
(ب) جرم ترکیب واکنش نکرده را که در محلول باقی می‌ماند.

۶-۱۹. هنگامی‌که یک حجم ۱۰۰٫۰ میلی‌لیتری از یک محلول حاوی ۰٫۵۰۰ g از $AgNO_3$ با ۱۰۰٫۰ mL از یک محلول حاوی ۰٫۳۰۰ g از $K_2CrO_4$ مخلوط شود، رسوب قرمز روشنی از $Ag_2CrO_4$ تشکیل می‌شود.
(الف) با فرض اینکه انحلالپذیری $Ag_2CrO_4$ ناچیز است، جرم رسوب را محاسبه کنید.
(ب) جرم جزء واکنش نکرده را که در محلول باقی می‌ماند محاسبه کنید.

*۶ـ۲۰. از عمل g ۴۰۰۰ر۰ نمونهٔ ناخالص پتاسیم کلرید با مقداری اضافی از $AgNO_3$، g ۷۳۳۲ر۰ از رسوب $AgCl$ تشکیل می‌شود. درصد $KCl$ در نمونه را حساب کنید.

۶ـ۲۱. آلومینیم در نمونهٔ ۲۰۰ر۱ گرمی از آمونیوم‌آلومینیم‌سولفات با محصول آبی آمونیاک به صورت $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ آبدار رسوب داده شد. رسوب صاف و در $1000\ ^\circ C$ مشتعل شد تا $Al_2O_3$ بی‌آب به دست دهد که وزن آن g ۱۷۹۸ر۰ بود. نتایج را به‌صورتهای زیر بیان کنید:

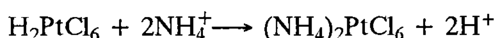
(الف) درصد $NH_4Al(SO_4)_2$ (ب) درصد $Al_2O_3$ (ج) درصد Al

*۶ـ۲۲. نمونهٔ ۱۷۹۹ر۰ گرمی از یک ترکیب آلی در جریانی از اکسیژن سوخته و $CO_2$ تولیدشده در محلولی از باریم هیدروکسید جمع‌آوری شد. در صورتی‌که g ۵۶۱۳ر۰ از $BaCO_3$ تشکیل شود، درصد کربن در نمونه را حساب کنید.

۶ـ۲۳. نمونهٔ ۷۴۰۶ر۰ گرمی از مگنزیت ناخالص، $MgCO_3$ ، با $HCl$ تجزیه شد؛ $CO_2$ آزادشده روی کلسیم‌اکسید جمع‌آوری شد که اضافه وزنی برابر g ۱۸۸۱ر۰ به‌دست آمد. درصد منیزیم در نمونه را حساب کنید.

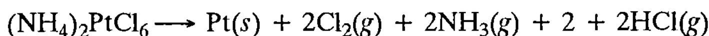
۶ـ۲۴. هیدروژن سولفید در نمونهٔ ۰ر۵۰ گرمی از نفت خام به‌وسیلهٔ تقطیر حذف و در محلولی از $CdCl_2$ جمع‌آوری شد. سپس رسوب $CdS$ صاف، شسته و به $CdSO_4$ مشتعل شد. در صورتی‌که g ۱۰۸ر۰ از $CdSO_4$ بازیابی شود، درصد $H_2S$ در نمونه را حساب کنید.

*۶ـ۲۵. نیتروژن آمونیاکی را می‌توان در اثر عمل نمونه با کلروپلاتینیک اسید تعیین کرد؛ محصول آمونیوم کلروپلاتینات کم محلول است:



$$H_2PtCl_6 + 2NH_4^+ \longrightarrow (NH_4)_2PtCl_6 + 2H^+$$

رسوب در اثر اشتعال تجزیه می‌شود و پلاتین فلزی و محصولات گازی به دست می‌دهد.

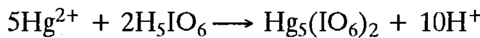


$$(NH_4)_2PtCl_6 \longrightarrow Pt(s) + 2Cl_2(g) + 2NH_3(g) + 2 + 2HCl(g)$$

در صورتی‌که یک نمونهٔ ۲۲۱۳ر۰ گرمی معادل g ۵۸۸۱ر۰ پلاتین به دست دهد، درصد آمونیاک را محاسبه کنید.

*۶ـ۲۶. گوگرد در یک نمونهٔ متشکل از ۸ قرص داروی خواب‌آور کاپتودیامین، $C_{21}H_{29}NS_2$ (g/mol ۶ر۳۵۹)، به سولفات تبدیل و به طریقهٔ وزن‌سنجی تعیین شد. جرم میانگین کاپتودیامین را در صورتی‌که g ۳۳۴۳ر۰ از $BaSO_4$ بازیابی شود، محاسبه کنید.

۶ـ۲۷. جیوه در یک نمونهٔ ۷۱۵۲ر۰ گرمی با مقداری اضافی از پاراپریدیک اسید، $H_5IO_6$، رسوب داده شد:

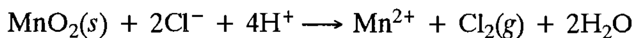


$$5Hg^{2+} + 2H_5IO_6 \longrightarrow Hg_5(IO_6)_2 + 10H^+$$

رسوب صاف، تا عاری‌شدن از عامل رسوب‌دهنده شسته، خشک و توزین شد که ۰٫۳۴۰۸ g به دست آمد. درصد $Hg_2Cl_2$ در نمونه را محاسبه کنید.

*۶-۲۸. فسفر در یک نمونهٔ ۰٫۲۳۷۴ گرمی به‌صورت $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ کم محلول رسوب داده شد. این رسوب صاف، شسته و سپس مجدداً در اسید حل شد. در اثر عمل محلول حاصل با مقدار اضافی از $Pb^{2+}$، ۰٫۲۷۵۲ g از $PbMoO_4$ تشکیل می‌شود. نتایج این تجزیه را برحسب درصد $P_2O_5$ بیان کنید.

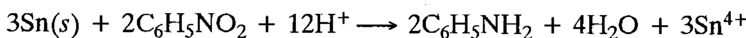
۶-۲۹. یک قسمت ۰٫۶۴۴۷ گرمی از منگنزدیوکسید به یک محلول اسیدی که در آن ۱٫۱۴۰۲ g نمونهٔ حاوی کلرید حل‌شده بود اضافه شد. در اثر واکنش زیر کلر متصاعد شد:



$$MnO_2(s) + 2Cl^- + 4H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + Cl_2(g) + 2H_2O$$

بعد از کامل‌شدن واکنش، اضافی $MnO_2$ با صاف‌کردن جمع‌آوری، شسته و توزین شد که ۰٫۳۵۲۱ g به دست آمد. نتایج این تجزیه را برحسب درصد آلومینیم‌کلرید بیان کنید.

*۶-۳۰. نیتروبنزن، $C_6H_5NO_2$ (۱۲۳٫۱۱ g/mol) با قلع فلزی به‌طور کمّی به آنیلین $C_6H_5NH_2$ (۹۳٫۱۲ g/mol) تبدیل می‌شود:



$$3Sn(s) + 2C_6H_5NO_2 + 12H^+ \longrightarrow 2C_6H_5NH_2 + 4H_2O + 3Sn^{4+}$$

نمونهٔ ۰٫۵۰۷۸ گرمی از نیتروبنزن ناخالصی با ۱٫۰۴۴ g از قلع مورد عمل قرار گرفت. بعد از کامل‌شدن واکنش، ۰٫۳۳۸ g باقیمانده به دست آمد. درصد نیتروبنزن در نمونه را محاسبه کنید.

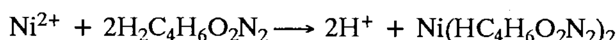
۶-۳۱. درنظر است یک سری از نمونه‌های سولفات توسط رسوبگیری به‌صورت $BaSO_4$ تجزیه شوند. در صورتی‌که بدانیم محتوای سولفات در این نمونه‌ها در گسترهٔ بین ۲۰٪ و ۵۵٪ قرار دارد، حداقل جرم نمونهٔ برداشته‌شده چه باید باشد تا مطمئن شویم که جرم رسوب کمتر از ۰٫۳۰۰ g تولید نخواهد شد؟ اگر این مقدار نمونه برداشته شود، ماکسیمم جرم رسوب مورد انتظار چه خواهد بود؟

*۶-۳۲. موفقیت یک کاتالیزگر ویژه تا حد زیادی به محتوای زیرکونیم آن بستگی دارد. مادهٔ شروع‌کننده بر روی این جسم به صورت پیمانه‌ای دریافت شد که عیاری بین ۶۸٪ و ۸۴٪ $ZrCl_4$ دارد. تجزیهٔ روزمرهٔ مبتنی بر رسوبگیری AgCl عملی است؛ مشخص شده است که هیچ منبع دیگری از یون کلرید بجز $ZrCl_4$ در نمونه وجود ندارد.

(الف) چه جرمی از نمونه باید برداریم تا مطمئن شویم که وزن رسوب AgCl حداقل ۰٫۴۰۰ g باشد؟

(ب) در صورتی‌که این جرم نمونه را به‌کار بریم، حداکثر جرم AgCl مورد انتظار در این تجزیه چیست؟
(ج) برای ساده‌سازی محاسبات، برای اینکه درصد $ZrCl_4$ ۱۰۰ برابر جرم AgCl تولید شده شود، چه جرمی از نمونه باید برداشته شود؟

۶ـ۳۳. افزایش دی‌متیل‌گلی‌اکسیم، $H_2C_4H_6O_2N_2$،به یک محلول حاوی نیکل (II) به یک رسوب منجر شد:



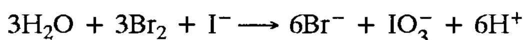
$$Ni^{2+} + 2H_2C_4H_6O_2N_2 \longrightarrow 2H^+ + Ni(HC_4H_6O_2N_2)_2$$

نیکل دی‌متیل‌گلی‌اکسیم رسوبی حجیم است که دستکاری آن با مقدار بیشتر از ۱۷۵ mg مشکل است. مقدار نیکل در یک نوع آلیاژ آهنربای دائم در گسترهٔ ٪۲۴ و ٪۳۵ قرار دارد. در تجزیهٔ این آلیاژها برای محتوای نیکل آنها، جرم نمونه را که نباید از مقدار بالا فراتر رود، محاسبه کنید.

*۶ـ۳۴. نمونهٔ ۶۴۰۷ر۰ گرمی حاوی یونهای کلرید و یدید، ۴۴۳۰ g ر۰ رسوب نقره‌هالید به دست داد. سپس این رسوب به‌شدت در جریانی از گاز $Cl_2$ گرما داده شد تا AgI به AgCl تبدیل شود؛ پس از کامل‌شدن این عمل، وزن رسوب ۳۱۸۱ g ر۰ بود. درصد کلرید و یدید در نمونه را محاسبه کنید.

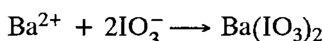
۶ـ۳۵. یک نمونهٔ ۸۸۱ر۶ گرمی حاوی منیزیم کلرید و سدیم‌کلرید در آب کافی حل شد تا ۵۰۰mL محلول به‌دست آید. تجزیه برای محتوای کلرید ۵۰ر۰ mL، به تشکیل ۵۹۲۳g ر۰ از AgCl منجر شد. منیزیم در ۵۰ر۰ mL دیگر به‌صورت $MgNH_4PO_4$ رسوب داده شد؛ در اثر اشتعال ۱۷۹۶g ر۰ از $Mg_2P_2O_7$ به‌دست آمد. درصد $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ و NaCl در نمونه را محاسبه کنید.

*۶ـ۳۶. ید در نمونه‌ای که حاوی کلرید نیز بود توسط عمل با برم اضافی به یدات تبدیل شد:



$$3H_2O + 3Br_2 + I^- \longrightarrow 6Br^- + IO_3^- + 6H^+$$

اضافی برم با جوشاندن محلول خارج شد؛ سپس مقداری اضافی از یون باریم افزوده شد تا یدات را رسوب دهد:



$$Ba^{2+} + 2IO_3^- \longrightarrow Ba(IO_3)_2$$

در تجزیهٔ نمونهٔ ۷۲ر۲ گرمی، ۰۷۲۰ g ر۰ از باریم‌یدات به دست آمد. نتایج این تجزیه را به صورت درصد پتاسیم یدید بیان کنید.

۶ـ۳۷. چند آلیاژ حاوی تنها Ag و Cu با حل‌کردن مقادیر وزن‌شده‌ای در $HNO_3$، واردکردن

اضافی $IO_3^-$ و رساندن مخلوط صاف‌شدهٔ $AgIO_3$ و $Cu(IO_3)_2$ به جرم ثابت، تجزیه شدند. با استفاده از داده‌های زیر، درصد ترکیب آلیاژ را محاسبه کنید.

| | جرم نمونه، g | جرم رسوب، g |
|---|---|---|
| *(الف) | ۰٫۲۱۷۵ | ۰٫۷۳۹۱ |
| (ب) | ۰٫۱۹۴۸ | ۰٫۷۲۲۵ |
| *(ج) | ۰٫۲۴۷۳ | ۰٫۷۴۴۳ |
| (د) | ۰٫۲۳۸۶ | ۰٫۹۹۶۲ |
| *(ه) | ۰٫۱۸۶۴ | ۰٫۸۵۰۶ |

## مراجع


1. C. L. Rulfs, in *Treatise on Analytical Chemistry,* I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 11, Chapter 13. New York: Wiley, 1975.

2. H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis,* 2nd ed., Chapters 8 and 9. New York: Mc Graw-Hill, 1975; A. E. Nielsen, in *Treatise on Analytical chemistry,* 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 3, Chapter 27. New York: Wiley, 1983.

3. A. E. Nielsen, in *Treatise on Analytical Chemistry,* 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 3, p. 333. New York: Wiley, 1983.

4. L. Gordon, M. L. Salutsky, and H. H. Willard, *precipitation from Homogeneous Solution.* New York: Wiley, 1959.

5. W. W. Wendlandt, *Thermal Methods of Analysis,* 2nd ed. New York: Wiley, 1986. W. F. Hillebrand, g. E. F. Lundell, H. A. Bright, and J. I. Hoffman, *Applied Inorganic Analysis*. New York: Wiley, 1953.

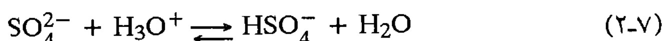
# ۷

# کاربرد محاسبات تعادلی در سیستمهای پیچیده

محلولهای آبی که در آزمایشگاهها با آنها سر و کار داریم اغلب حاوی چند گونه‌اند که با یکدیگر و آب واکنش می‌دهند و دو یا چند تعادل به دست می‌دهند که همزمان عمل می‌کنند. مثلاً، هنگامی‌که آب با باریم سولفات کم محلول سیر شود، سه تعادل برقرار می‌شود:



$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + SO_4^{2-} \quad (۱-۷)$$



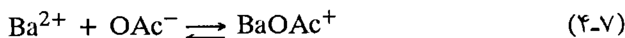
$$SO_4^{2-} + H_3O^+ \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2O \quad (۲-۷)$$



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \quad (۳-۷)$$

در صورتی که یون هیدرونیوم به این سیستم اضافه‌شود، تعادل دوم به وسیلهٔ اثر یون مشترک به سمت راست جابه‌جا می‌شود. کاهش حاصل در غلظت سولفات باعث می‌شود که تعادل اول نیز به سمت راست جابه‌جا شود و لذا انحلالپذیری باریم سولفات را زیاد کند.

انحلالپذیری باریم سولفات همچنین هنگامی زیاد می‌شود که یونهای استات به یک تعلیق آبی از باریم سولفات اضافه شود، زیرا یونهای استات بر طبق واکنش نشان داده شده در زیر تمایل دارند با یونهای باریم یک کمپلکس انحلالپذیر تشکیل دهند.



$$Ba^{2+} + OAc^- \rightleftharpoons BaOAc^+ \quad (۴-۷)$$

مجدداً، افزایش یون استات باعث می‌شود که هم این تعادل و هم تعادل انحلالپذیری به سمت راست جابه‌جا شود و لذا باعث افزایش انحلالپذیری شود.

در صورتی‌که مایل باشیم انحلالپذیری باریم سولفات را در یک سیستم حاوی یونهای هیدرونیوم و استات محاسبه کنیم، باید نه تنها انحلالپذیری باریم سولفات، بله سه تعادل دیگر

را نیز در نظر گیریم. با این حال در می‌یابیم که کاربرد چهار رابطهٔ ثابت تعادل برای محاسبهٔ انحلالپذیری، در مقایسه با روش ساده‌ای که در مثالهای ۳ـ۳، ۳ـ۴ و ۳ـ۵ نشان دادیم، بسیار مشکلتر و پیچیده‌تر است. برای حل این نوع مسئله، مفید است یک راه سیستماتیک به‌کار گیریم که در بخش بعدی تشریح خواهد شد. سپس این روش را برای نشان‌دادن اثر pH و تشکیل کمپلکس بر انحلالپذیری رسوبهای تجزیه‌ای نوعی به‌کار می‌بریم. در فصلهای بعدی همین روش سیستماتیک را برای حل مسائل شامل تعادلهای چندگانه از چند نوع به‌کار خواهیم برد.

## ۷ الف . روش سیستماتیک برای حل مسائل چند تعادلی

حل یک مسئلهٔ چند تعادلی نیاز به این دارد که برابر با تعداد شرکت‌کننده در سیستم مورد بررسی معادله مستقل بنویسیم. مثلاً، چنانچه بخواهیم انحلالپذیری باریم سولفات را در یک محلول اسیدی محاسبه کنیم، باید قادر باشیم غلظت تمام گونه‌های موجود در محلول را حساب کنیم. پنج گونه در محلول وجود دارد: $Ba^{2+}$، $SO_4^{2-}$، $HSO_4^-$، $H_3O^+$ و $OH^-$. برای محاسبهٔ دقیق انحلالپذیری باریم‌سولفات در این محلول، لازم است پنج معادلهٔ جبری مستقل حاوی این پنج مجهول بنویسیم و همزمان آنها را حل کنیم.

سه نوع معادلهٔ جبری در حل مسائل چند تعادلی به‌کار گرفته می‌شود: (۱) روابط ثابت تعادل، (۲) معادله‌های *موازنهٔ جرم* و (۳) یک معادلهٔ *موازنهٔ بار* تک. قبلاً در بخش ۳ ب چگونگی نوشتن روابط ثابتهای تعادل را نشان دادیم؛ اکنون توجه خود را به نوشتن دو نوع دیگر معادله معطوف می‌کنیم.

---

**جملهٔ «معادلهٔ موازنهٔ جرم» گر چه بسیار به‌کار می‌رود، ولی گمراه‌کننده است، زیرا چنین معادلاتی به جای جرم واقعاً براساس موازنهٔ *غلظتها* استوارند.**

---

### ۷ الف ـ ۱. معادلات موازنهٔ جرم

معادلات موازنهٔ جرم، روابط تعادلی گونه‌های مختلف را در یک محلول را به یکدیگر و به غلظت تجزیه‌ای حل‌شده‌های مختلف ارتباط می‌دهند. این معادلات از اطلاعات دربارهٔ چگونگی تهیهٔ محلول و از دانش برقراری تعادلها در محلول به دست می‌آیند.

**مثال ۷ـ۱**

روابط موازنهٔ جرم را برای محلول M ۰٫۰۱۰۰ از HCl که در حال تعادل با اضافی $BaSO_4$ است، بنویسید.

با توجه به دانش کلی خود از رفتار محلولهای آبی، می‌توان معادلاتی برای سه تعادلی که باید

در این محلول وجود داشته باشند، نوشت. این معادلات به صورت معادلات ۷ـ۱، ۷ـ۲ و ۷ـ۳ داده شده است.

از آنجا که تنها منبع برای دو گونهٔ سولفات، $BaSO_4$ حل شده است، لذا می‌توان نوشت

$$[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] + [HSO_4^-]$$

با توجه به اینکه یون هیدرونیوم هم از تفکیک HCl و هم از تفکیک آب تولید می‌شود، می‌توان یک رابطهٔ موازنهٔ جرم دوم نیز نوشت. لذا،

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [OH^-] = ۰٫۰۱۰۰ + [OH^-]$$

در اینجا، عبارت دوم در سمت راست معادله غلظت یونهای هیدرونیوم حاصل از تفکیک آب را به حساب می‌آورد.

---

**در صورتی‌که $[H_3O^+]_{HCl}$ غلظت یون هیدرونیوم حاصل از تفکیک HCl و $[H_3O^+]_{H_2O}$ غلظت یون هیدرونیوم حاصل از تفکیک آب باشد، در این صورت داریم**

$$[H_3O^+] = [H_3O^+]_{\text{کل}} = [H_3O^+]_{HCl} + [H_3O^+]_{H_2O}$$

**ولی**

$$[H_3O^+]_{HCl} = c_{HCl}$$

**و**

$$[H_3O^+]_{H_2O} = [OH^-]$$

**لذا**

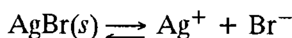
$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [OH^-]$$

---

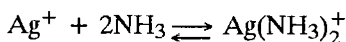
## مثال ۷ـ۲

روابط موازنه جرم را برای سیستم تشکیل‌شده هنگام سیرشدن محلول $NH_3$ M ۰٫۰۱۰ با AgBr بنویسید.

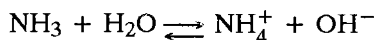
در اینجا، معادله‌ها برای تعادلهای مربوط در محلول عبارت‌اند از



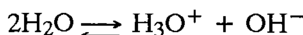
$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+ + Br^-$$



$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Ag(NH_3)_2^+$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

از آنجا که تنها منبع $Br^-$ و $Ag^+$ و $Ag(NH_3)_2^+$، AgBr است و چون یونهای نقره و برمید با نسبت ۱ به ۱ در مادهٔ شروع‌کننده وجود دارند، نتیجه می‌شود که یک معادلهٔ موازنهٔ جرم به صورت زیر است

$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] = [Br^-]$$

که در آن عبارتهای در کروشه غلظتهای مولار گونه‌ها هستند. همچنین می‌دانیم که تنها منبع گونه‌های حاوی آمونیاک، ۰٫۰۱۰ M $NH_3$ است. بنابراین،

$$c_{NH_3} = [NH_3] + [NH_4^+] + 2[Ag(NH_3)_2^+] = ۰٫۰۱۰$$

با توجه به دو تعادل آخر، می‌بینیم که به ازای هر $NH_4^+$ و هر یون هیدرونیوم، یک یون هیدروکسید تشکیل می‌شود. بنابراین

$$[OH^-] = [NH_4^+] + [H_3O^+]$$

### ۷ الف ـ ۲. معادلهٔ موازنهٔ بار

می‌دانیم الکترولیتها از نظر الکتریکی خنثی هستند، گر چه ممکن است حاوی چند میلیون یون باردار باشند. محلولها به این دلیل خنثی هستند که *غلظت مولار بار مثبت* در یک محلول الکترولیت همیشه برابر *غلظت مولار بار منفی است*. یعنی برای هر محلول حاوی الکترولیت، می‌توان نوشت

تعداد مولهای بار منفی بر لیتر = تعداد مولهای بار مثبت بر لیتر

این معادله وضعیت موازنهٔ بار را به نمایش می‌گذارد و معادلهٔ موازنهٔ بار نامیده می‌شود. برای مفیدبودن در محاسبات تعادلی، برابری را باید برحسب غلظتهای مولار گونه‌های باردار در محلول بیان کرد.

چه مقدار بار توسط ۱ مول $Na^+$ در یک محلول شرکت می‌کند؟ چه مقدار توسط ۱ مول $Mg^{2+}$ یا ۱ مول $PO_4^{3-}$؟ غلظت بار شرکت‌کننده در یک محلول توسط یک یون برابر است با غلظت مولار آن یون ضربدر بار آن یون. لذا، غلظت مولار بار مثبت در یک محلول مربوط به‌وجود یونهای سدیم به‌صورت زیر است:

$$\frac{\text{مول بار مثبت}}{L} = \frac{\text{۱ مول بار مثبت}}{\cancel{\text{مول}\ Na^+}} \times \frac{\cancel{\text{مول}\ Na^+}}{L} = ۱ \times [Na^+]$$

غلظت بار مثبت مربوط به یونهای منیزیم چنین است

$$\frac{\text{مول بار مثبت}}{L} = \frac{\text{۲ مول بار مثبت}}{\cancel{\text{مول } Mg^{2+}}} \times \frac{\cancel{\text{مول } Mg^{2+}}}{L} = ۲ \times [Mg^{2+}]$$

لذا هر مول یون منیزیم ۲ مول بار مثبت را در محلول شرکت می‌دهد. برای یون فسفات نیز می‌توان نوشت

$$\frac{\text{مول بارمنفی}}{L} = \frac{\text{۳ مول بار منفی}}{\cancel{\text{مول } PO_4^{3-}}} \times \frac{\cancel{\text{مول } PO_4^{3-}}}{L} = ۳ \times [PO_4^{3-}]$$

حال چگونگی نوشتن معادلهٔ موازنهٔ بار را برای محلول M ۱۰۰ر۰ محلول سدیم‌کلرید بررسی می‌کنیم. بارهای مثبت در این محلول به وسیلهٔ $Na^+$ از حل‌شده و $H_3O^+$ از تفکیک آب تأمین می‌شوند. بارهای منفی از $Cl^-$ و $OH^-$ می‌آیند. مولاریتهٔ بارهای مثبت و منفی به صورت زیر است

$$\text{مول بر لیتر بار مثبت} = [Na^+] + [H_3O^+] = ۰٫۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

$$\text{مول بر لیتر بار منفی} = [Cl^-] + [OH^-] = ۰٫۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

معادلهٔ موازنهٔ بار را با مساوی قراردادن غلظت بارهای مثبت و منفی می‌نویسیم. یعنی

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = ۰٫۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

حال محلولی را در نظر می‌گیریم که غلظت تجزیه‌ای منیزیم کلرید آن M ۱۰۰ر۰ است. در اینجا، مولاریتهٔ بار مثبت و منفی به صورت زیر داده می‌شود

$$\text{مول بر لیتر بار مثبت} = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = ۲ \times ۰٫۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

$$\text{مول بر لیتر بار منفی} = [Cl^-] + [OH^-] = ۲ \times ۰٫۱۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

در معادلهٔ اول، غلظت یونهای منیزیم در دو ضرب شده است (۱۰۰ر۰ × ۲)، زیرا ۱ مول از آن یون ۲ مول بار مثبت در محلول شرکت می‌دهد. در معادلهٔ دوم، غلظت مولار یون کلرید دو برابر غلظت مولار منیزیم کلرید یا ۱۰۰ر۰ × ۲ است. برای به دست‌آوردن معادلهٔ موازنهٔ بار، غلظت بار مثبت را با غلظت بار منفی برابر قرار می‌دهیم تا رابطهٔ زیر به دست آید

$$2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] = [Cl^-] + [OH^-] = ۰٫۲۰۰ + ۱ \times ۱۰^{-۷}$$

---

**همیشه به خاطر داشته باشید که معادلهٔ موازنهٔ بار براساس تساوی *غلظت مولار بارها* استوار است و برای به دست‌آوردن غلظت بار یک یون، باید غلظت مولار یون را در بار آن ضرب کنید.**

---

برای یک محلول خنثی، $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ بسیار کوچک و برابرند، لذا معادلهٔ موازنهٔ بار را معمولاً می‌توان به صورت زیر ساده کرد

$$2[Mg^{2+}] = [Cl^-] = ۰٫۲۰۰$$

**مثال ۷ـ۳**

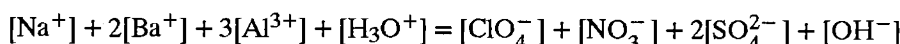
معادلهٔ موازنهٔ بار را برای سیستم در مثال ۷ـ۲ بنویسید.



$$[Ag^+] + [Ag(NH_3)_2^+] + [H_3O^+] + [NH_4^+] = [OH^-] + [Br^-]$$

**مثال ۷ـ۴**

معادلهٔ موازنهٔ بار را برای محلول حاوی NaCl، $Ba(ClO_4)_2$ و $Al_2(SO_4)_3$ بنویسید.



$$[Na^+] + 2[Ba^+] + 3[Al^{3+}] + [H_3O^+] = [ClO_4^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}] + [OH^-]$$

## ۷الف ـ ۳. مراحل حل مسائل شامل چند تعادل

۱. مجموعهٔ معادله‌های شیمیایی موازنه‌شده را برای تمام تعادلهای مربوط بنویسید.

۲. کمیتی راکه مورد نظر است برحسب غلظتهای تعادلی بیان کنید.

۳. رابطهٔ ثابتهای تعادل را برای تمام تعادلهای نوشته‌شده در مرحلهٔ ۱ بنویسید و مقادیر عددی را برای ثابتها در جدولهای ثابت تعادل پیدا کنید.

۴. روابط موازنهٔ جرم را برای سیستم بنویسید.

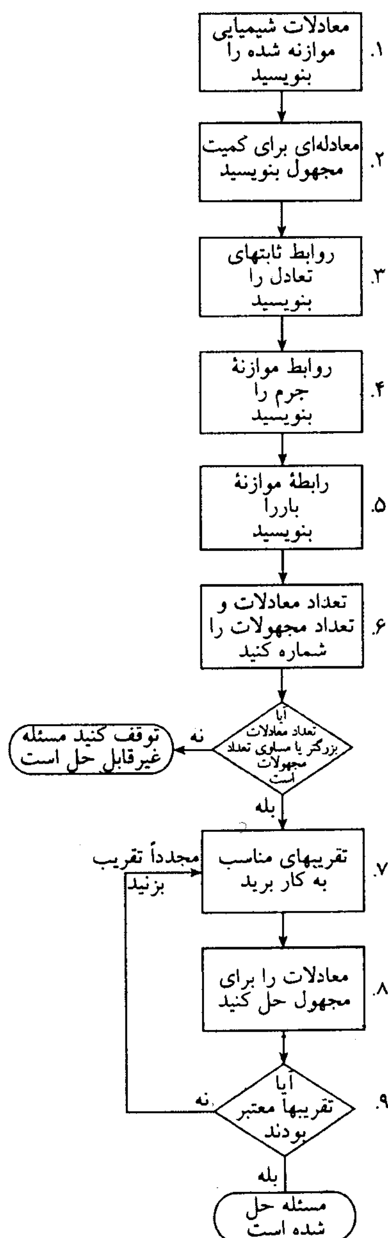
۵. در صورت امکان، رابطهٔ موازنهٔ بار را برای سیستم بنویسید.

۶. تعداد غلظتهای مجهول در معادله‌های مراحل ۳، ۴ و ۵ را شماره کنید و این تعداد را با تعداد معادله‌های مستقل مقایسه نمایید. در صورتی‌که تعداد معادله‌ها برابر با تعداد مجهولها باشد، مرحلهٔ ۷ را انجام دهید. در صورتی‌که مساوی نباشند، معادله‌های اضافی دیگری لازم است. در صورتی‌که نمی‌توانید معادله‌های کافی بنویسید، با توجه به غلظت یک یا چند مجهول، سعی کنید مجهولها را با تقریبهای مناسب حذف کنید. در صورتی‌که نمی‌توانید تقریب بزنید، مسئله را نمی‌توان حل کرد.

۷. برای ساده‌کردن ریاضی، تقریبهای مناسب بزنید.

۸. معادله‌های ریاضی را برای غلظتهای تعادلی مورد نیاز حل کنید تا یک جواب موقت بر طبق تعریف مرحلهٔ ۲ به دست دهد.

۹. اعتبار تقریبهای زده‌شده در مرحلهٔ ۷ را با استفاده از غلظتهای موقت محاسبه‌شده در مرحلهٔ ۸ وارسی کنید.




**شکل ۷-۱.** روش سیستماتیک برای حل مسائل چند معادله‌ای

مرحلهٔ ۶ به این دلیل بحرانی است که نشان می‌دهد آیا حل دقیق مسئله امکانپذیر است یا نیست. در صورتی‌که تعداد مجهولها برابر با تعداد معادله‌ها باشد، تنها حل ریاضی مسئله باقی

می‌ماند. یعنی، می‌توانید با اطمینان کامل جوابها را به دست آورید. از طرف دیگر، اگر معادلهٔ کافی وجود نداشته باشد، حتی پس از تقریب، باید مسئله را رها کنید.

---

**در برخی از سیستمها، یک معادلهٔ موازنهٔ بار نمی‌توان نوشت، نیازی به آن نیست، یا برابر یکی از معادلات موازنهٔ جرم است.**

**وقت خود را صرف ریاضی محاسبات تعادلی نکنید مگر اینکه مطلقاً مطمئن باشید معادله‌های مستقل کافی برای حل مسئله در اختیار دارید.**

---

## ۷ الف ـ ۴. استفاده از تقریب در حل محاسبات تعادلی

هنگامی‌که مرحلهٔ ۶ روش سیستماتیک کامل شد، یک مسئلهٔ *ریاضی* برای حل چند معادلهٔ همزمان غیرخطی خواهیم داشت. این کار اغلب مشکل، خسته‌کننده و وقتگیر است، مگر اینکه یک برنامهٔ رایانه‌ای مناسب در دسترس باشد، یا اینکه تقریبهایی بتوان به کاربرد تا تعداد مجهولها و معادله‌ها راکاهش دهند. در این بخش به طور کلی بررسی می‌کنیم که چگونه می‌توان با تقریبهای مناسب معادله‌های توصیف‌کنندهٔ روابط تعادلی را ساده کرد.

---

**چند بسته نرم‌افزار برای حل دقیق معادلات همزمان غیرخطی چندگانه اکنون در دسترس است. سه نوع از این برنامه‌ها عبارت است از Mathematica, Mathcad و TK Solver Plus". در صورت در دسترس‌بودن این‌گونه نرم‌افزار، مراحل ۷، ۸ و ۹ را می‌توان حذف کرد و نتایج را مستقیماً به‌دست آورد.**

---

به خاطر داشته باشید که *تنها* معادله‌های موازنهٔ جرم و موازنهٔ بار را می‌توان ساده کرد، زیرا تنها در این معادله‌ها است که عبارتهای غلظت به جای حاصلضرب یا تقسیم، به صورت جمع یا تفریق ظاهر می‌شوند. همیشه می‌توان فرض کرد که یک یا چند عبارت در مقایسه با سایر عبارتها به حدی کوچکتر است که می‌توان از آن بدون تأثیر قابل توجه بر تساوی صرفنظر کرد. این فرض که عبارت غلظت در رابطهٔ ثابت تعادل صفر است، رابطه را بی‌معنی می‌سازد.

---

**تقریبها را تنها می‌توان در معادله‌های موازنهٔ بار و موازنهٔ جرم اعمال کرد؛ هیچ‌گاه در روابط ثابت تعادل اعمال نمی‌شوند.**

---

بسیاری از دانشجویان مرحلهٔ ۷ را پردردسر تصور می‌کنند، زیرا از این می‌ترسند که تقریبهای نامعتبر به خطاهای جدی در نتایج محاسبه‌شدهٔ آنها منجر شود. چنین ترسهایی بی‌اساس است.

دانشوران باتجربه نیز مانند مبتدیان هنگام اعمال تقریبی که یک محاسبهٔ تعادلی را ساده می‌کند، سردرگم‌اند. با این حال، دانشوران چنین تقریبهایی را بدون ترس اعمال می‌کنند، زیرا می‌دانند که اثرهای یک تقریب نامعتبر هنگام تکمیل محاسبات آشکار خواهند شد. به طور کلی، ابتدا باید از تقریبهای ساده‌سازی استفاده کنید و جوابهای موقتی به دست آورید، حتی اگر در مورد اعتبار تقریبها شک داشته باشید. در صورتی‌که یک تقریب به یک خطای غیرقابل قبول منجر شد (که به‌آسانی تشخیص داده می‌شود)، در این‌صورت یک محاسبهٔ مجدد بدون تقریب معیوب انجام دهید. معمولاً ابتدا به جای انجام یک محاسبهٔ وقتگیرتر و خسته‌کننده‌تر بدون تقریب، بهتر است از یک تقریب مشکوک استفاده کنید.

---

**هیچ‌گاه هنگام کوشش در تقریب‌زدن برای حل یک مسئلهٔ تعادلی ترس نداشته باشید. در صورتی‌که تقریب نامعتبر باشد، به محض اینکه یک جواب تقریبی به دست آمد، از این امر آگاه خواهید شد.**

---

## ۷ ب. محاسبهٔ انحلالپذیری با روش سیستماتیک

استفاده از روش سیستماتیک در این بخش با مثالهای شامل انحلالپذیری رسوبها تحت شرایط مختلف بررسی می‌شود. در فصلهای بعدی این روش را در سایر تعادلها اعمال می‌کنیم.

### ۷ ب ـ ۱. هیدروکسیدهای فلزی

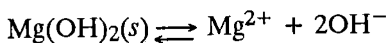
مثالهای ۷ـ۵ و ۷ـ۶ شامل محاسبهٔ انحلالپذیری دو هیدروکسید فلزی است. اولی در مقایسه با دومی نسبتاً انحلالپذیر است. این مثالها اهمیت اعمال تقریبها و محاسبات موقتی را در روش سیستماتیک جهت حل مسائل قانون جرم به نمایش می‌گذارند.

**مثال ۷ـ۵**

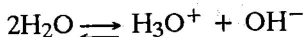
انحلالپذیری مولار $Mg(OH)_2$ در آب را محاسبه کنید.

**مرحلهٔ ۱: تعادلهای مربوط**

دو تعادل مورد نیاز عبارت‌اند از:



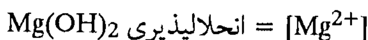
$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2OH^-$$



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

**مرحلهٔ ۲: تعریف مجهول**

از آنجا که ۱ مول $Mg^{2+}$ برای هر مول $Mg(OH)_2$ حل‌شده تشکیل می‌شود،



$$[Mg^{2+}] = \text{انحلالپذیری } Mg(OH)_2$$

**مرحلهٔ ۳: روابط ثابت تعادل**

$$K_{sp} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = ۷٫۱ \times ۱۰^{-۱۲} \qquad (۷\text{-}۵)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴} \qquad (۷\text{-}۶)$$

**مرحلهٔ ۴: رابطهٔ موازنهٔ جرم**

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+] \qquad (۷\text{-}۷)$$

جملهٔ اول در سمت راست معادلهٔ ۷-۷، غلظت یون هیدروکسید حاصل از $Mg(OH)_2$ حل‌شده در محلول را نشان می‌دهد و جملهٔ دوم، غلظت یون هیدروکسید حاصل از تفکیک آب است.

---

**معادلهٔ ۷-۷ را با استدلال زیر می‌نویسیم. در صورتی‌که $[OH^-]_{H_2O}$ و $[OH^-]_{Mg(OH)_2}$ به ترتیب غلظتهای $OH^-$ تولیدشده از $H_2O$ و $Mg(OH)_2$ باشند، در این‌صورت**

$$[OH^-]_{H_2O} = [H_3O^+]$$

$$[OH^-]_{Mg(OH)_2} = 2[Mg^{2+}]$$

$$[OH^-]_{\text{کل}} = [OH^-]_{H_2O} + [OH^-]_{Mg(OH)_2} = [H_3O^+] + [Mg^{2+}]$$

---

**مرحلهٔ ۵: رابطهٔ موازنهٔ بار**

$$[OH^-] = 2[Mg^{2+}] + [H_3O^+]$$

توجه کنید که این معادله برابر معادلهٔ ۷-۷ است. معادله‌های موازنهٔ جرم و موازنهٔ بار اغلب برابرند.

**مرحلهٔ ۶: تعداد معادله‌های مستقل و مجهولها**

سه معادلهٔ جبری مستقل (معادله‌های ۷-۵، ۷-۶ و ۷-۷) نوشته‌ایم و سه مجهول $[Mg^{2+}]$، $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ داریم. بنابراین، مسئله را می‌توان دقیقاً حل کرد.

**مرحلهٔ ۷: تقریبها**

می‌توانیم تنها در معادلهٔ ۷-۷ تقریب بزنیم. از آنجا که ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای

$Mg(OH)_2$ نسبتاً بزرگ است، محلول تا حدی بازی است. بنابراین، منطقی است فرض کنیم که $[Mg^{2+}] << [H_3O^+]$. لذا معادلهٔ ۷ـ۷ به صورت زیر ساده می‌شود

$$2[Mg^{2+}] \cong [OH^-]$$

**مرحلهٔ ۸: حل معادله‌ها**

جایگزینی معادلهٔ ۷ـ۸ در معادلهٔ ۷ـ۵ می‌دهد

$$[Mg^{2+}]\ (2[Mg^{2+}])^2 = ۷٫۱ \times ۱۰^{-۱۲}$$

$$[Mg^{2+}]^3 = \frac{۷٫۱ \times ۱۰^{-۱۲}}{۴} = ۱٫۷۸ \times ۱۰^{-۱۲}$$

$$[Mg^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = ۱٫۲۱ \times ۱۰^{-۴} = ۱٫۲ \times ۱۰^{-۴}\ mol/L$$

**مرحلهٔ ۹: وارسی تقریبها**

جایگزینی در معادلهٔ ۷ـ۸ می‌دهد

$$[OH^-] = ۲ \times ۱٫۲۱ \times ۱۰^{-۴} = ۲٫۴۲ \times ۱۰^{-۴}$$

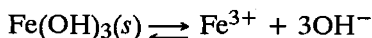
$$[H_3O^+] = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۲٫۴۲ \times ۱۰^{-۴}} = ۴٫۱ \times ۱۰^{-۱۱}$$

لذا فرض ما که $۱٫۲ \times ۱۰^{-۴} >> ۴٫۱ \times ۱۰^{-۱۱}$ معتبر است.

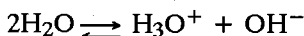
**مثال ۷ـ۶**

انحلالپذیری $Fe(OH)_3$ را در آب محاسبه کنید. چنانچه طبق روش سیستماتیک به‌کار رفته در مثال ۷ـ۵ عمل کنیم خواهیم داشت:

**مرحلهٔ ۱: تعادلهای مربوط**



$$Fe(OH)_3(s) \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3OH^-$$



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

**مرحلهٔ ۲: تعریف مجهول**

$$\text{انحلالپذیری} = [Fe^{3+}]$$

**مرحلهٔ ۳: روابط ثابتهای تعادل**

$$K_{sp} = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = ۲ \times ۱۰^{-۳۹}$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}$$

**مرحلهٔ ۴ و ۵:**

مانند مثال ۷ـ۵، معادله‌های موازنهٔ بار و موازنهٔ جرم یکسان‌اند. یعنی

$$[OH^-] = 3\,[Fe^{3+}] + [H_3O^+]$$

**مرحلهٔ ۶:**

ملاحظه می‌کنیم که معادله‌های کافی برای محاسبهٔ مقادیر سه مجهول در اختیار داریم.

**مرحلهٔ ۷: تقریبها**

مانند مثال ۷ـ۵، فرض می‌کنیم $[H_3O^+] << 3[Fe^{3+}]$، لذا

$$3[Fe^{3+}] \approx [OH^-]$$

**مرحلهٔ ۸: حل معادله‌ها**

با جایگزینی این معادله در رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری داریم

$$[Fe^{3+}]\,(3\,[Fe^{3+}])^3 = ۲ \times ۱۰^{-۳۹}$$

$$[Fe^{3+}] = \left(\frac{۲ \times ۱۰^{-۳۹}}{۲۷}\right)^{۱/۴} = ۹ \times ۱۰^{-۱۱}$$

$$\text{انحلالپذیری} = [Fe^{3+}] = ۹ \times ۱۰^{-۱۱}\ \text{mol/L}$$

**مرحلهٔ ۹: وارسی فرضها**

با توجه به فرض مرحلهٔ ۷، می‌توانیم یک مقدار موقتی برای $[OH^-]$ محاسبه کنیم. یعنی

$$[OH^-] \approx 3\,[Fe^{3+}] = ۳ \times ۹ \times ۱۰^{-۱۱} = ۳ \times ۱۰^{-۱۰}$$

بگذارید این مقدار $[OH^-]$ را برای محاسبهٔ موقتی $[H_3O^+]$ به‌کار بریم:

$$[H_3O^+] = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۳ \times ۱۰^{-۱۰}} = ۳ \times ۱۰^{-۵}$$

ولی $۳ \times ۱۰^{-۵}$ خیلی کوچکتر از سه برابر مقدار موقتی $[Fe^{3+}]$ نیست. این اختلاف می‌رساند که فرض ما نامعتبر است و مقادیر موقتی برای $[Fe^{3+}]$، $[OH^-]$ و $[H_3O^+]$ همگی خطای قابل توجهی دارند. بنابراین، به مرحلهٔ ۷ برمی‌گردیم و فرض می‌کنیم که

$$3\,[Fe^{3+}] << [H^3O^+]$$

حال رابطهٔ موازنهٔ جرم به صورت زیر در می‌آید

$$[H^3O^+] = [OH^-]$$

با جایگزینی این تساوی در رابطهٔ $K_w$ خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۷}$$

جایگزینی این عدد در رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری مرحلهٔ ۳ می‌دهد

$$[Fe^{3+}] = \frac{۲ \times ۱۰^{-۳۹}}{(۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۷})^{۳}} = ۲ \times ۱۰^{-۱۸}\,\text{mol/L}$$

در این حالت فرض کرده‌ایم که $[OH^-] >> 3\,[Fe^{3+}]$ یا $۱۰^{-۷} >> ۳ \times ۲ \times ۱۰^{-۱۸}$. لذا فرض ما معتبر است و می‌توان نوشت

$$\text{انحلالپذیری} = ۲ \times ۱۰^{-۱۸}\,\text{mol/L}$$

به خطای بسیار بزرگ و به‌سهولت قابل تشخیص واردشده توسط فرض نامعتبر توجه کنید.

مثال ۷ـ۶ نشان می‌دهد که چگونه اثرهای یک فرض نامعتبر به‌سهولت آشکارسازی می‌شود. ممکن است اعتراض کنید که ما یک مقدار نادرست را برای $[OH^-]$ جهت به دست‌آوردن $[H_3O^+]$ که سپس با $3\,[Fe^{3+}]$ مقایسه کرده‌ایم، به‌کار برده‌ایم. ولی نکته این است که مقدار نادرست $[OH^-]$ نیز از فرض نامعتبر حاصل شده است. در صورتی‌که فرض معتبری می‌بود، یک مجموعهٔ سازگار داخلی غلظتهای محاسبه‌شده می‌داشتیم. وجود حتی یک ناسازگاری داخلی نشانگر روشنی از یک فرض نامعتبر است. یک فرض معتبر به غلظتهایی منجر

می‌شود که با تمام معادلات جبری نوشته‌شده در مرحله‌های ۳، ۴ و ۵ سازگارند.

## ۷ب ـ ۲. اثر pH بر انحلالپذیری

انحلالپذیری رسوبهای حاوی یک آنیون با خواص بازی، یک کاتیون یا خواص اسیدی یا هر دو، به pH بستگی دارد. مثالهایی که در زیر می‌آیند، نشان می‌دهند که چگونه می‌توان اثر pH بر انحلالپذیری را برحسب عبارتهای کمّی مورد عمل قرار داد.

---

**تمام رسوبهای حاوی یک آنیون که باز-مزدوج یک اسید ضعیف است، در pH پایین در مقایسه با pH بالا بیشتر حل می‌شوند.**

---

### محاسبات انحلالپذیری هنگامی‌که pH معلوم و ثابت است

رسوبگیریهای تجزیه‌ای اغلب در محلولهای بافری انجام می‌شوند که در آنها pH در مقداری معلوم و از پیش تعیین‌شده تثبیت می‌شود. محاسبهٔ انحلالپذیری تحت این شرایط با مثال ۷ـ۷ نشان داده شده است.

---

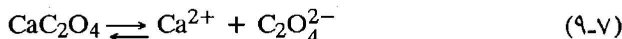
**بافر pH یک محلول را ثابت نگه می‌دارد (بخش ۱۰ ج ـ ۲ را ببینید).**

---

### مثال ۷ـ۷

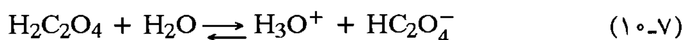
انحلالپذیری مولار کلسیم اکسالات را در محلولی که طوری بافری شده است تا pH آن ثابت و برابر ۴٫۰۰ شود، محاسبه کنید.

**مرحلهٔ ۱: تعادلهای مربوط**

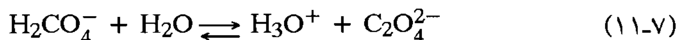


$$CaC_2O_4 \rightleftharpoons Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \qquad (۹ـ۷)$$

یون اکسالات با آب واکنش می‌دهد تا $HC_2O_4^-$ و $H_2C_2O_4$ تشکیل دهد. لذا، دو تعادل دیگر در این محلول عبارت است از



$$H_2C_2O_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HC_2O_4^- \qquad (۱۰ـ۷)$$



$$H_2CO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + C_2O_4^{2-} \qquad (۱۱ـ۷)$$

**مرحلهٔ ۲: تعریف مجهول**

کلسیم اکسالات یک الکترولیت قوی است، لذا غلظت تجزیه‌ای مولار آن برابر با غلظت تعادلی یون کلسیم است. یعنی

$$\text{انحلالپذیری} = [Ca^{2+}] \qquad (۱۲\text{-}۷)$$

**مرحلهٔ ۳: روابط ثابت تعادل**

$$K_{sp} = [Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}] = ۱٫۷ \times ۱۰^{-۹} \qquad (۱۳\text{-}۷)$$

$$K_۱ = \frac{[H_3O^+][HC_2O_4^-]}{[H_2C_2O_4]} = ۵٫۶۰ \times ۱۰^{-۲} \qquad (۱۴\text{-}۷)$$

$$K_۲ = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{[HC_2O_4^-]} = ۵٫۴۲ \times ۱۰^{-۵} \qquad (۱۵\text{-}۷)$$

**مرحلهٔ ۴: روابط موازنهٔ جرم**

از آنجا که $CaC_2O_4$ تنها منبع $Ca^{2+}$ و سه گونهٔ اکسالات است،

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + [HC_2O_4^-] + [H_2C_2O_4] \qquad (۱۶\text{-}۷)$$

مضافاً، در مسئله فرض شده است که pH برابر ۴٫۰۰ است. لذا

$$[H_3O^+] = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$$

**مرحلهٔ ۵: رابطهٔ موازنهٔ بار**

برای نگه‌داشتن pH در ۴٫۰۰، یک بافر نیاز داریم. بافر معمولاً متشکل است از یک اسید ضعیف HA و باز مزدوج آن $A^-$ (بخش ۱۰ ج-۱ را ببینید). ولی ماهیت سه گونه و غلظت آنها مشخص نشده است، لذا اطلاعات کافی برای نوشتن یک رابطهٔ موازنهٔ بار در اختیار نداریم.

**مرحلهٔ ۶: تعداد معادله‌های مستقل و مجهولها**

چهار مجهول ($[Ca^{2+}]$، $[C_2O_4^{2-}]$، $[HC_2O_4^-]$ و $[H_2C_2O_4]$) و همچنین چهار رابطهٔ جبری مستقل (معادله‌های ۷-۱۳، ۷-۱۴، ۷-۱۵ و ۷-۱۶) داریم. بنابراین، یک حل دقیق می‌توان به دست آورد و مسئله را باید از نظر ریاضی حل کرد.

**مرحلهٔ ۷: تقریبها**

از آنجا که می‌توانیم در این مورد یک حل دقیق داشته باشیم، لذا نیازی به تقریب نداریم.

**مرحلهٔ ۸: حل معادله‌ها**

معادله‌های ۷-۱۴ و ۷-۱۵ را در معادلهٔ ۷-۱۶ برای به دست‌آوردن یک رابطه بین $[Ca^{2+}]$،

$[C_2O_4^{2-}]$ و $[H_3O^+]$ جایگزین می‌کنیم. لذا، بعد از نوآرایی معادلهٔ ۷ـ۱۵، داریم

$$[HC_2O_4^-] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}]}{K_۲}$$

جایگزینی مقادیر عددی برای $[H_3O^+]$ و $K_۲$ می‌دهد

$$[HC_2O_4^-] = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}[C_2O_4^{2-}]}{۵٫۴۲ \times ۱۰^{-۵}} = ۱٫۸۵ [C_2O_4^{2-}]$$

با جایگزینی این رابطه در معادلهٔ ۷ـ۱۴ و نوآرایی خواهیم داشت

$$[H_2C_2O_4] = \frac{[H_3O^+][C_2O_4^{2-}] \times ۱٫۸۵}{K_۱}$$

جایگزینی مقادیر عددی برای $[H_3O^+]$ و $K_۱$ می‌دهد

$$[H_2C_2O_4] = \frac{۱٫۸۵ \times ۱۰^{-۴} [C_2O_4^{2-}]}{۵٫۶۰ \times ۱۰^{-۲}} = ۳٫۳۰ \times ۱۰^{-۳} [C_2O_4^{2-}]$$

با جایگزینی این روابط برای $[HC_2O_4^-]$ و $[H_2C_2O_4]$ در معادلهٔ ۷ـ۱۶ خواهیم داشت

$$[Ca^{2+}] = [C_2O_4^{2-}] + ۱٫۸۵ [C_2O_4^{2-}] + ۳٫۳۰ \times ۱۰^{-۳} [C_2O_4^{2-}] = ۲٫۸۵ [C_2O_4^{2-}]$$

یا

$$[C_2O_4^{2-}] = [Ca^{2+}]/۲٫۸۵$$

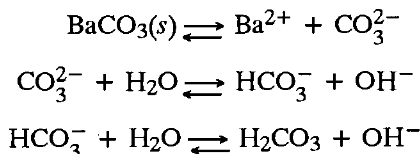
جایگزینی در معادلهٔ ۷ـ۱۳ می‌دهد

$$\frac{[Ca^{2+}][Ca^{2+}]}{۲٫۸۵} = ۱٫۷ \times ۱۰^{-۹}$$

$$[Ca^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = \sqrt{۲٫۸۵ \times ۱٫۷ \times ۱۰^{-۹}} = ۷٫۰ \times ۱۰^{-۵}\ mol/L$$

## محاسبات انحلالپذیری هنگامی‌که pH متغیر است

سیرکردن یک محلول بافری‌نشده با یک نمک کم محلول حاوی یک آنیون بازی یا یک کاتیون اسیدی، باعث می‌شود تا pH محلول تغییر کند. مثلاً، آب خالص سیرشده با باریم کربنات، به علت واکنشهای زیر بازی است



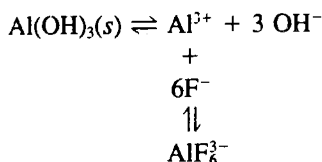
$$BaCO_3(s) \rightleftharpoons Ba^{2+} + CO_3^{2-}$$
$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$
$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^-$$

برعکس مثال ۷ـ۶، اکنون غلظت یون هیدروکسید یک مجهول است و بنابراین باید یک معادلهٔ جبری اضافی نوشت تا بتوان انحلالپذیری باریم کربنات را محاسبه کرد.

نوشتن روابط جبری مورد نیاز برای محاسبهٔ انحلالپذیری چنین رسوبی مشکل نیست (نکتهٔ ۷ـ۱ را ببینید). ولی حل دقیق معادله‌ها خسته‌کننده است مگر اینکه نرم‌افزار مناسبی در دسترس باشد.

## ۷ ب ـ ۳. انحلالپذیری رسوبها در تماس با عوامل کمپلکس‌ساز

انحلالپذیری یک رسوب در تماس با واکنشگرهایی که با آنیون یا کاتیون رسوب کمپلکس تشکیل می‌دهند افزایش می‌یابد. مثلاً، یونهای فلوئورید از رسوب‌دادن کمّی آلومینیم هیدروکسید، با اینکه حاصلضرب انحلالپذیری این رسوب بسیار کوچک است ($3 \times 10^{-34}$)، جلوگیری می‌کنند. دلیل افزایش در انحلالپذیری با معادله‌های زیر نشان داده شده است



$$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+} + 3\,OH^-$$
$$+$$
$$6F^-$$
$$\upharpoonleft\downharpoonright$$
$$AlF_6^{3-}$$

---

**انحلالپذیری یک رسوب در تماس با عامل کمپلکس‌سازی که با کاتیون رسوب واکنش می‌دهد، همیشه زیاد می‌شود.**

---

کمپلکس فلوئورید به حد کافی پایدار است تا امکان رقابت یونهای فلوئورید با یونهای هیدروکسید برای یونهای آلومینیم را به طور موفقیت‌آمیزی میسر سازد.

### تشکیل کمپلکس با آنیونی که با رسوب مشترک است

بسیاری از رسوبها با واکنشگر رسوب‌دهنده واکنش می‌دهند تا کمپلکسهای انحلالپذیر تشکیل دهند. در تجزیهٔ وزن‌سنجی، اگر اضافی زیادی از واکنشگر به‌کار برده شود، این تمایل ممکن است به اثر ناخوشایند کاهش بازیابی آنالیتها منجر شود. مثلاً، در محلولهای حاوی غلظتهای زیادی از کلرید، نقره‌کلرید کمپلکسهای کلر و مانند $AgCl_2^-$ و $AgCl_3^{2-}$ تشکیل می‌دهد. اثر این

کمپلکسها در شکل ۷ـ۲ که در آن انحلالپذیری تعیین‌شدهٔ تجربی نقره‌کلرید در برابر لگاریتم غلظت پتاسیم‌کلرید رسم شده است، نشان داده می‌شود. برای غلظتهای کم آنیون، انحلالپذیری تجربی با انحلالپذیری محاسبه شده با استفاده از ثابت حاصلضرب انحلالپذیری نقره‌کلرید تفاوت چندانی ندارد؛ ولی در غلظت یون‌کلرید بیش از تقریباً $10^{-3}$ M، انحلالپذیری محاسبه‌شده به صفر نزدیک می‌شود، در حالی‌که مقادیر اندازه‌گیری‌شده به‌شدت افزایش می‌یابد. توجه کنید که انحلالپذیری نقره‌کلرید در ۳ر۰ M KCl برابر انحلالپذیری آن در آب خالص، و تقریباً هشت برابر این رقم در محلول ۱ M است. این اثرها را در صورتی می‌توانیم به طور کمّی تشریح کنیم که ترکیب کمپلکسها و ثابتهای تشکیل آنها معلوم باشد.

**نکتهٔ ۷ـ۱**

**معادله‌های مستقل کافی برای محاسبهٔ انحلالپذیری $BaCO_3$ در آب بنویسید**

$$\text{انحلالپذیری} = [Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$$

روابط ثابت تعادل

$$K_{sp} = [Ba^{2+}][CO_3^{2-}] = ۵٫۰ \times ۱۰^{-۱۹} \quad (۱۷\text{ـ}۷)$$

$$K_۲ = \frac{[H_3O^+][CO_3^{2-}]}{[HCO_3^-]} = ۴٫۶۹ \times ۱۰^{-۱۱} \quad (۱۸\text{ـ}۷)$$

$$K_۱ = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = ۴٫۴۵ \times ۱۰^{-۷} \quad (۱۹\text{ـ}۷)$$

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴} \quad (۲۰\text{ـ}۷)$$

معادلهٔ موازنهٔ جرم

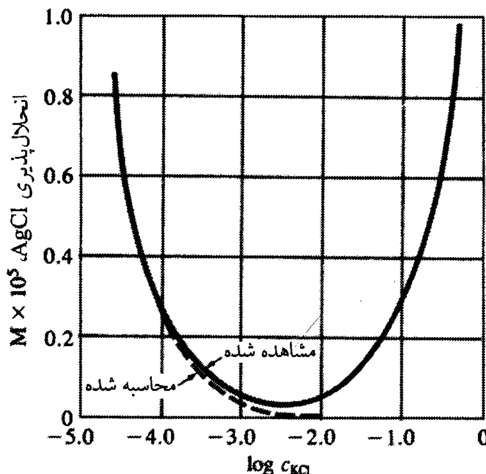
$$[Ba^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3] \quad (۲۱\text{ـ}۷)$$

معادلهٔ موازنهٔ بار

$$2[Ba^{2+}] + [H^3O^+] = 2[CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [OH^-] \quad (۲۲\text{ـ}۷)$$

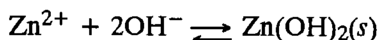
اکنون ۶ مجهول ($[Ba^{2+}]$، $[CO_3^{2-}]$، $[HCO_3^-]$، $[H_2CO_3]$، $[H_3O^+]$، $[OH^-]$) و ۶ معادله (۷ـ۱۷ تا ۷ـ۲۲) داریم. لذا، مسئله را می‌توان دقیقاً حل کرد.

افزایش در انحلالپذیری به وجودآمده به وسیلهٔ اضافی زیاد یک یون مشترک نامتداول نیست.




**شکل ۷ـ۲.** انحلالپذیری نقره‌کلرید در محلولهای پتاسیم کلرید. منحنی نقطه‌چین از $K_{sp}$ محاسبه شده است؛ منحنی پر از داده‌های تجربی گرفته‌شده از مرجع ۱ رسم شده است.

به‌ویژه هیدروکسیدهای آمفوتری که در باز رقیق کم محلول‌اند ولی به وسیلهٔ یون هیدروکسید اضافی مجدداً حل می‌شوند، شایان توجه‌اند. مثلاً، هیدروکسیدهای روی و آلومینیم در اثر عمل با باز اضافی، به یونهای زنکات و آلومینات انحلالپذیر تبدیل می‌شوند. برای روی، تعادلها را می‌توان به صورت زیر نوشت



$$Zn^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_2(s)$$



$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$$

**در روشهای وزن‌سنجی، اضافی کوچکی از عامل رسوب‌دهنده اتلافهای انحلالپذیری را به حداقل می‌رساند، ولی اضافی زیاد اغلب به علت تشکیل کمپلکس، اتلافها را افزایش می‌دهد.**

مانند نقره‌کلرید، انحلالپذیری هیدروکسیدهای آمفوتری از درون یک مینیمم عبور می‌کند و سپس با افزایش غلظت باز به‌سرعت زیاد می‌شود. در صورتی‌که ثابت تعادل برای واکنشها در دسترس باشد، می‌توان غلظت یون هیدروکسیدی راکه در آن انحلالپذیری حداقل است محاسبه کرد.

## بررسی کمّی اثر تشکیل کمپلکس بر انحلالپذیری

محاسبات انحلالپذیری برای یک رسوب در تماس با یک واکنشگر کمپلکس‌ساز در اصل مشابهٔ

محاسبات بحث‌شده در بخش قبلی است. ثابتهای تشکیل برای کمپلکسهای درگیر باید در دسترس باشد [۲].

## ۷ ج. جداسازی یونها براساس تفاوتهای انحلالپذیری؛ جداسازی سولفیدها.

چند واکنشگر رسوب‌دهنده امکان جداسازی یونها را براساس تفاوتهای انحلالپذیری میسر می‌سازند. چنین جداسازیهایی به کنترل دقیق غلظت واکنشگر واکنش‌پذیر در سطحی مناسب و از پیش تعیین‌شده نیاز دارند. اکثر اوقات، چنین کنترلی با کنترل pH محلول با بافرهای مناسب به دست می‌آید. این فن در واکنشگرهای آنیونی که در آنها آنیون باز مزدوج یک اسید ضعیف است، کاربرد دارد. مثالها عبارت‌اند از یون سولفید (بازمزدوج هیدروژن سولفید)، یون هیدروکسید (باز مزدوج آب) و آنیونهای چند اسید آلی ضعیف.

یون سولفید با کاتیونهای فلزات سنگین رسوبهایی تشکیل می‌دهد که حاصلضرب انحلالپذیری آنها در گسترهٔ $10^{-10}$ تا $10^{-50}$ یا کمتر قرار دارد. علاوه بر این، غلظت $S^{2-}$ را می‌توان با کنترل pH محلول سیرشده‌ای از هیدروژن سولفید، در گسترهٔ از حدود ۰٫۱ M تا $10^{-22}$ M تغییر داد. این دو خاصیت تعدادی از جداسازیهای مفید کاتیونها را ممکن می‌سازد.

**نکتهٔ ۷ـ۲**

**ایمنی‌سنجی: تعادلها در تعیین ویژهٔ داروها**

تعیین داروها در بدن انسان موضوع مهمی در دارو درمانی و در آشکارسازی و پیشگیری از سوءاستفاده‌های دارویی است. تنوع داروها و سطوح پایین نوعی غلظت آنها در سیالات بدن، شناسایی و اندازه‌گیری غلظت آنها را مشکل می‌سازد.

خوشبختانه، می‌توان مکانیسمهای طبیعی یک انسان، یعنی جواب ایمنی را برای تعیین کمّی انواع متعددی از درمانها و داروهای ممنوع کنترل کرد.

هنگامی‌که یک جسم خارجی، یا پادگن (Ag) نشان داده‌شده به طور شمایی در شکل ۷ـالف (الف) به درون بدن یک پستاندار وارد شود، سیستم مصونیت مولکولهای پایه پروتئینی (شکل ۷ـالف (ب)) را به نام پادتن (Ab) سنتز می‌کند که به طور ویژه از طریق برهم‌کنشهای الکتروستاتیکی، پیوند هیدروژنی و سایر نیروهای فاصله کوتاه غیرکووالانسی، به مولکولهای پادگن متصل می‌شوند. این مولکولهای حجیم (جرم مولکولی در حدود ۱۵۰۰۰۰)، به طوری‌که در واکنش زیر و در شکل ۷ـالف (ج) نشان داده شده است، کمپلکسی با پادگن تشکیل می‌دهند.

مکانهای پیوندی

Ab

Ag Ag Ag Ag Ag

(ب) مولکولهای پادتن

(الف) مولکولهای پادگن

زوج دارو-پادتن (D-Ag)

BSA + دارو → BSA

(د) تشکیل زوج دارو-پادگن

Ag Ab Ag

(ج) کمپلکس پادگن-پادتن

مکان پیوندی ویژهٔ دارو

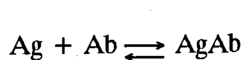
BSA + Ab → BSA Ab

(ه) سنتز پادتن ویژهٔ دارو

دارو + Ab $\overset{K}{\rightleftharpoons}$ Ab

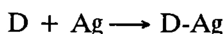
(و) تشکیل کمپلکس پادتن-دارو

**شکل ۷-الف.**



$$K = \frac{[Ag\ Ab]}{[Ag][Ab]}$$

سیستم ایمنی مولکولهای نسبتاً کوچک را تشخیص نمی‌دهد، لذا باید برای تهیهٔ پادتنها با مکانهای پیوندی که برای یک داروی خاص ویژه‌اند، حیله‌ای به‌کار بریم. به طوری‌که در شکل ۷ـالف (د) نشان داده شده است، دارو را به طور کووالانسی به یک مولکول حامل پادگنی مانند آلبومین سرم گاوی (BSA) که از خون گاو به دست می‌آید، متصل می‌سازیم.



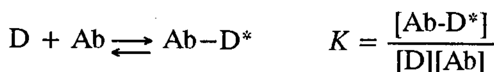
$$D + Ag \longrightarrow D\text{-}Ag$$

هنگامی‌که زوج دارو ـ پادگن (D-Ag) به درون جریان خون یک خرگوش تزریق شود، سیستم ایمنی خرگوش پادتنهایی با مکانهای پیوندی سنتز می‌کند که طبق شکل نشان داده شد (۷ـالف (هـ))، برای دارو ویژه‌اند. تقریباً سه هفته بعد از تزریق پادگن، خون از خرگوش گرفته می‌شود، سرم از خون جدا و پادتنهای مورد نظر، معمولاً با روشهای کروماتوگرافی (فصل ۲۷ را ببینید)، از سرم و سایر پادتنها جدا می‌شوند. شایان توجه است به محض اینکه پادتن ویژهٔ دارو به وسیلهٔ سیستم ایمنی خرگوش سنتز شد، به طوری‌که در شکل ۷ـالف (و) نشان داده شده است، دارو می‌تواند بدون کمک مولکول حامل، مستقیماً به پادتن متصل شود. این پیوند مستقیم دارو ـ پادتن، اساس تعیین ویژهٔ دارو را تشکیل می‌دهد.

مرحلهٔ اندازه‌گیری ایمنی‌سنجی توسط مخلوط‌کردن نمونهٔ حاوی دارو با مقدار اندازه‌گیری شده‌ای از پادتن ویژهٔ دارو انجام می‌شود. در این نقطه، مقدار Ab-D باید توسط افزایش نمونهٔ استانداردی از دارو که به طور شیمیایی تغییر داده شده است تا حاوی برچسب آشکارپذیری باشد، تعیین می‌شود. برچسبهای نوعی عبارت‌اند از آنزیمها، مولکولهای فلوئورسان یا نورتاب شیمیایی، یا اتمهای پرتوزا. برای مثال خود، فرض می‌کنیم که یک مولکول فلوئورسان به دارو متصل شده است تا داروی برچسب‌دار $D^*$ را تولید کند.* در صورتی‌که مقدار پادتن تا حدی کمتر از مجموع مقادیر D و $D^*$ باشد، در این‌صورت D و $D^*$ طبق تعادلهای نشان داده‌شده در زیر، برای پادتن رقابت می‌کنند:



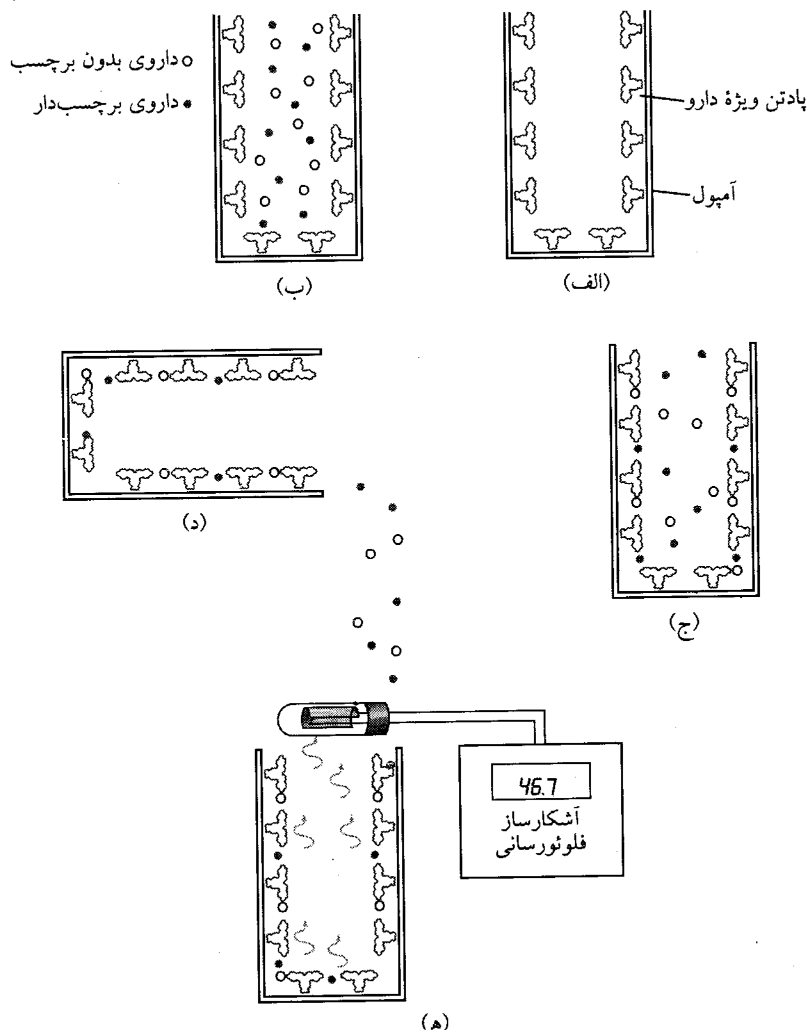
$$D^* + Ab \rightleftharpoons Ab\text{–}D^* \qquad K^* = \frac{[Ab\text{-}D^*]}{[D^*][Ab]}$$



$$D + Ab \rightleftharpoons Ab\text{–}D^* \qquad K = \frac{[Ab\text{-}D^*]}{[D][Ab]}$$

* برای بحث فلوئورسانی مولکولی، بخش ۲۳ـ۱ ببینید.

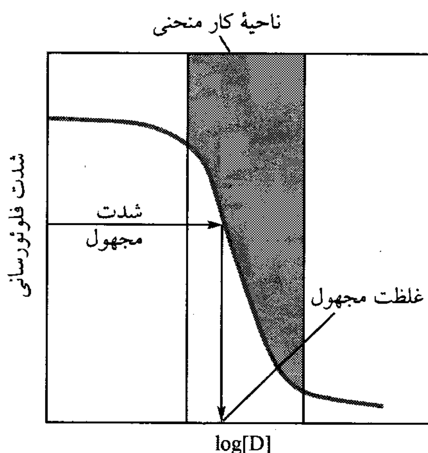
مهم است برچسبی انتخاب کنیم که میل ترکیبی دارو را برای پادتن به‌طور قابل توجهی تغییر ندهد، به نحوی که داروهای برچسب‌دار و بدون برچسب به طور کاملاً یکسان با پادتن پیوند دهند. در صورت واقعیت این امر، $K = K^*$. مقادیر نوعی برای ثابتهای تعادل از این نوع را که *ثابتهای بستگی* می‌نامند، در گسترهٔ ۱۰^۷ تا ۱۰^۱۲ قرار دارد. هر چه غلظت مجهول، داروی بدون برچسب زیادتر باشد، غلظت Ab-D* کوچکتر است و بالعکس. این رابطهٔ وارون بین D و Ab-D*، اساس تعیین کمّی دارو را تشکیل می‌دهد. در صورتی‌که هر یک *از* Ab-D* یا D* را اندازه‌گیری کنیم، می‌توانیم




**شکل ۷ـب.**

مقدار D را به دست آوریم. برای تمایزدادن بین داروی پیوندشده و داروی برچسب‌دار پیوندنشده، لازم است قبل از اندازه‌گیری آنها را جدا کنیم. سپس مقدار Ab-D* را می‌توان با استفاده از آشکارساز فلوئورسانی جهت اندازه‌گیری شدت فلوئورسانی حاصل از Ab-D* به دست آورد. تعیین از این نوع با استفاده از داروی فلوئورسان و آشکارسازی تابش را *ایمن‌سنجی فلوئورسانی* می‌نامند. تعیینهای از این نوع بسیار حساس و گزینشی‌اند.

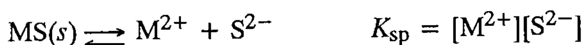
یک روش مناسب برای جداکردن D* و Ag-D*، تهیهٔ آمپولهای پلی‌استیرنی است که مانند شکل ۷ـب (الف)، درون آنها با مولکولهای پادتن پوشیده شده باشد. نمونه‌ای از سرم خون، اوره، یا سیال دیگر بدن حاوی غلظت مجهولی از D همراه با حجمی از محلول حاوی داروی برچسب‌دار D*، به طوری‌که در شکل ۷ـب (ب) نشان داده شده است، اضافه می‌شوند. بعد از برقراری تعادل در آمپول (شکل ۷ـب (ج))، محلول حاوی D و D* باقیمانده سرریز و آمپول آبکشی می‌شود و مقداری از D* پیوندشده به پادتن را که به طور وارون متناسب با غلظت D در نمونه است (شکل ۷ـب (د))، بر جای می‌گذارد. در نهایت، شدت فلوئورسانی D* پیوندشده، با استفاده از فلوئورسان‌سنج نشان داده‌شده در شکل ۷ـب (هـ) تعیین می‌شود. این روش برای چند محلول استاندارد D تکرار می‌شود تا یک منحنی کار ناخطی به نام *منحنی جواب به مقدار دارو*، مشابه منحنی شکل ۷ـج در اختیار بگذارد. شدت فلوئورسانی برای محلول مجهول D روی منحنی درجه‌بندی واقع شده است و غلظت از محور غلظت خوانده می‌شود.



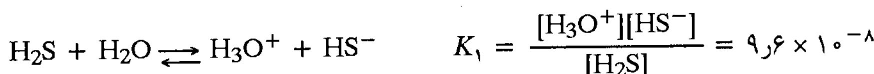

**شکل ۷ـج.**

> ایمنی‌سنجی ابزاری توانمند در آزمایشگاه کلینیکی و یکی از پرکاربردترین فنون تجزیه‌ای است. کیتهای واکنشگر برای بسیاری از ایمنی‌سنجیهای متفاوت به طور تجاری در دسترس و همچنین دستگاههای خودگردان برای انجام ایمنی‌سنجیهای فلوئورسانی وایمنی‌سنجیهای انواع دیگر موجود است. علاوه بر داروها، ویتامینها، پروتئینها، هورمونهای رشد، هورمونهای بارداری، سرطان و سایر شناساگرهای امراض و باقیمانده‌های آفت‌کش در آبهای معدنی و غذا با ایمنی‌سنجی تعیین می‌شوند.

جهت نشان‌دادن کاربرد هیدروژن سولفید برای جداکردن کاتیونها براساس کنترل pH، رسوبگیری کاتیون دو والانسی $M^{2+}$ را از محلولی که توسط جوشیدن پیوستهٔ گاز از درون آن سیر نگه‌داشته می‌شود، در نظر می‌گیریم. تعادلهای مهم در این واکنش عبارت‌اند از:



$$MS(s) \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-} \qquad K_{sp} = [M^{2+}][S^{2-}]$$



$$H_2S + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HS^- \qquad K_۱ = \frac{[H_3O^+][HS^-]}{[H_2S]} = ۹٫۶ \times ۱۰^{-۸}$$



$$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_۲ = \frac{[H_3O^+][S^{2-}]}{[HS^-]} = ۱٫۳ \times ۱۰^{-۱۴}$$

همچنین می‌توان نوشت:

$$\text{انحلالپذیری} = [M^{2+}]$$

غلظت هیدروژن سولفید در محلول سیرشدهٔ گاز تقریباً M ۱٫۰ است. لذا می‌توان معادلهٔ موازنهٔ جرم را به صورت زیر نوشت

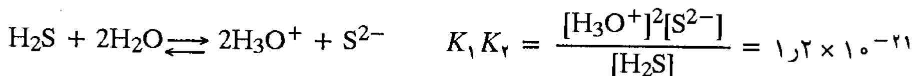
$$[S^{2-}] + [HS^-] + [H_2S] = ۰٫۱$$

از آنجا که غلظت یون هیدرونیوم را می‌دانیم، چهار مجهول داریم: غلظت یون فلز و سه گونهٔ سولفید.

برای ساده‌سازی محاسبه می‌توان فرض کرد که $[H_2S] >> ([S^{2-}] + [HS^-])$. لذا،

$$[H_2S] \cong ۰٫۱۰ \text{ mol/L}$$

دو رابطهٔ ثابت تفکیک برای هیدروژن سولفید را می‌توان در یکدیگر ضرب کرد تا رابطه‌ای برای تفکیک کلی هیدروژن سولفید به یون سولفید به دست آید.



$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 2H_3O^+ + S^{2-} \qquad K_۱K_۲ = \frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{[H_2S]} = ۱٫۲ \times ۱۰^{-۲۱}$$

ثابت برای این واکنش کلی به‌سادگی حاصلضرب $K_۱$ و $K_۲$ است.

با جایگزینی مقدار عددی برای $[H_2S]$ در این رابطه، داریم

$$\frac{[H_3O^+]^2[S^{2-}]}{۰٫۱۰} = ۱٫۲ \times ۱۰^{-۲۱}$$

با نوآرایی این معادله، خواهیم داشت

$$[S^{2-}] = \frac{۱٫۲ \times ۱۰^{-۲۲}}{[H_3O^+]^2} \qquad (۲۳\text{-}۷)$$

لذا، مشاهده می‌شود که غلظت یون سولفید محلول سیرشدهٔ هیدروژن سولفید به‌طور معکوس با توان دوم غلظت یون هیدروژن تغییر می‌کند. شکل ۷-۳ که با این معادله به دست‌آمده است، نشان می‌دهد که غلظت یون سولفید یک محلول آبی را می‌توان با ۲۰ مرتبهٔ بزرگی در گسترهٔ pH از ۱ تا ۱۱ تغییر داد.

با جایگزینی معادلهٔ ۷-۲۳ در رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری داریم

$$K_{sp} = \frac{[M^{2+}] \times ۱٫۲ \times ۱۰^{-۲۲}}{[H_3O^+]^2}$$

$$[M^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = \frac{[H_3O^+]^2 K_{sp}}{۱٫۲ \times ۱۰^{-۲۲}}$$

بنابراین، انحلالپذیری یک سولفید فلز دو والانسی با توان دوم غلظت یون هیدرونیوم افزایش می‌یابد.

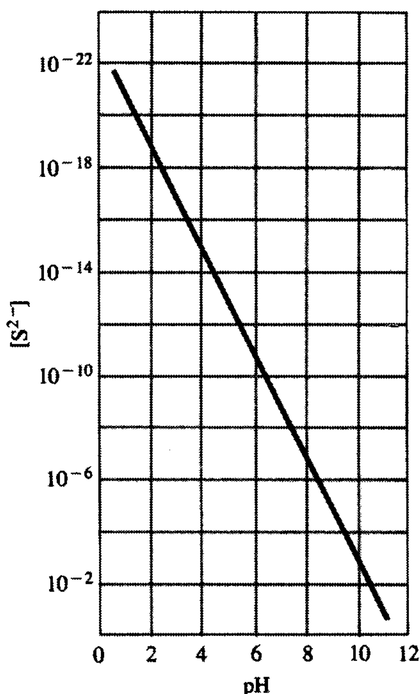
### مثال ۷-۸

انحلالپذیری کادمیم سولفید کمتر از تالیم (۱) سولفید است. شرایطی را به دست آورید که از لحاظ نظری بتوان در این شرایط $Cd^{2+}$ و $Tl^+$ را با $H_2S$ از محلولی که نسبت به کاتیون M ۰٫۱ است، به طور کمی جدا کرد.

ثابتها برای دو تعادل انحلالپذیری به صورت زیر است:



$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+} + S^{2-} \qquad K_{sp} = [Cd^{2+}][S^{2-}] = ۱ \times ۱۰^{-۲۷}$$




**شکل ۷ـ۳.** غلظت یون سولفید به صورت تابعی از pH در محلول سیرشدهٔ $H_2S$



$$Tl_2S(s) \rightleftharpoons ۲\,Tl^+ + S^{2-} \qquad K_{sp} = [Tl^+]^2[S^{2-}] = ۶ \times ۱۰^{-۲۲}$$

از آنجا که CdS در مقایسه با $Tl_2S$ $[S^{2-}]$ کمتر رسوب می‌دهد، ابتدا غلظت یون سولفید لازم برای حذف کمّی $Cd^{2+}$ از محلول را محاسبه می‌کنیم. جهت انجام چنین محاسبه‌ای، ابتدا باید مشخص کنیم که منظور از حذف کمّی چیست. تصمیم در اینجا اختیاری است و به هدف جداسازی بستگی دارد. در این مثال، جداسازی را هنگامی کمّی درنظر می‌گیریم که تمام بجز ۱ قسمت در ۱۰۰۰ قسمت $Cd^{2+}$ حذف شود؛ یعنی، غلظت کاتیون به $۱۰^{-۴} \times ۱۰۰$ر۱ تنزل یابد. با جایگزینی این مقدار در رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری، داریم

$$۱۰^{-۴}[S^{2-}] = ۱ \times ۱۰^{-۲۷}$$

$$[S^{2-}] = ۲ \times ۱۰^{-۲۳}$$

بنابراین، در صورتی‌که غلظت یون سولفید را در این سطح یا بیشتر نگه‌داریم، می‌توانیم فرض

کنیم که حذف کمّی کادمیم انجام خواهد شد. سپس، $[S^{2-}]$ لازم برای شروع رسوب‌دادن $Tl_2S$ را از محلول M ۱ر۰ محاسبه می‌کنیم. رسوب‌دادن هنگامی شروع می‌شود که درست از حاصلضرب انحلال‌پذیری فراتر رود. از آنجاکه محلول نسبت به $Tl^+$ M ۱ر۰ است،

$$(۰٫۱)^۲\,[S^{2-}] = ۶ \times ۱۰^{-۲۲}$$

$$[S^{2-}] = ۶ \times ۱۰^{-۲۰}$$

این دو محاسبه نشان می‌دهد که اگر $[S^{2-}]$ را بیشتر از $۱ \times ۱۰^{-۲۳}$ نگه داریم، رسوبگیری کمّی $Cd^{2+}$ انجام می‌شود. به هر حال، رسوب‌دادن $Tl^+$ انجام نمی‌شود تا اینکه $[S^{2-}]$ به بیشتر از $۶ \times ۱۰^{-۲۰}$ M برسد.

با جایگزینی این دو مقدار برای $[S^{2-}]$ در معادلهٔ ۷ـ۲۳، محاسبهٔ گسترهٔ $[H_3O^+]$ لازم برای جداسازی ممکن می‌شود.

$$[H_3O^+]^2 = \frac{۱٫۲ \times ۱۰^{-۲۲}}{۱ \times ۱۰^{-۲۳}} = ۱۲$$

$$[H_3O^+] = ۳٫۵$$

و

$$[H_3O^+]^2 = \frac{۱٫۲ \times ۱۰^{-۲۲}}{۶ \times ۱۰^{-۲۰}} = ۲٫۰ \times ۱۰^{-۳}$$

$$[H_3O^+] = ۰٫۰۴۵$$

با نگه‌داشتن $[H_3O^+]$ بین تقریباً ۰۴۵ر۰ و M ۵ر۳، از لحاظ نظری می‌توان Cds را به‌طور کمّی از $Tl_2S$ جدا کرد.

## ۷ د. سؤالات و مسائل

*۷ـ۱. انحلال‌پذیری تعادلی مولار برای $BaSO_4$ (۲۳۳ g/mol) و $Cd(OH)_2$ (۱۴۶ g/mol) اساساً برابر است ($۱٫۱۴ \times ۱۰^{-۵}$ M). چه چیزی می‌توان دربارهٔ مقادیر عددی زیر بیان کرد: (الف) ثابت حاصلضرب انحلال‌پذیری آنها؛ و (ب) انحلال‌پذیری آنها برحسب g/L؟

۷ـ۲. تفاوت (در صورت موجودبودن) بین انحلال‌پذیری تعادلی مولار $Be(OH)_2$ (۴۳٫۰ g/mol) و $Eu(OH)_3$ (۲۰۳ g/mol) را که تقریباً ثابت حاصلضرب انحلال‌پذیری یکسانی دارند (به‌ترتیب $۷٫۰ \times ۱۰^{-۲۲}$ و $۸٫۹ \times ۱۰^{-۲۲}$) به طور خلاصه بیان کنید.

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

*۷-۳. به‌طور خلاصه شرح دهید که چرا محاسبهٔ انحلالپذیری مولار برای $Mg(OH)_2$ ($K_{sp} = ۷٫۰ \times ۱۰^{-۱۲}$) با همان محاسبه برای $Pt(OH)_2$ ($۱ \times ۱۰^{-۳۵}$) تفاوت دارد.

۷-۴. به طور خلاصه نشان دهید که چگونه غلظت مولار یون سولفید در محلول سیرشدهٔ $H_2S$ به غلظت یون هیدرونیوم ارتباط دارد.

*۷-۵. چرا تقریبهای ساده‌سازی در محاسبات تعادلی به جمع و تفریق محدود می‌شوند؟

۷-۶. چرا غلظت مولار بعضی از گونه‌ها با مضربهایی در معادلهٔ موازنهٔ بار ظاهر می‌شود؟

۷-۷. رابطه موازنه جرم را برای موارد زیر بنویسید:

*(الف) ۰٫۱۰ M $H_3PO_4$

(ب) ۰٫۱۰ M $Na_2HPO_4$

*(ج) ۰٫۱۰۰ M $HNO_2$ و ۰٫۰۵۰۰ M $NaNO_2$

(د) ۰٫۰۲۵ M NaF و سیرشده با $CaF_2$

*(ه) ۰٫۱۰۰ M NaOH و سیرشده با $Zn(OH)_2$ که متحمل واکنش زیر می‌شود:



$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^- \rightleftharpoons Zn(OH)_4^{2-}$$

(و) محلول سیرشده با $MgCO_3$

*(ز) محلول سیرشده با $CaF_2$

۷-۸. رابطهٔ موازنهٔ بار را برای محلولهای در مسئله ۷-۷ بنویسید.

۷-۹. انحلالپذیری مولار $BaSO_4$ را در محلول حاوی $[H_3O^+]$ زیر محاسبه کنید:

*(الف) ۲٫۰ M

(ب) ۱٫۰ M

*(ج) ۰٫۵۰ M

(د) ۰٫۱۰ M

۷-۱۰. انحلالپذیری مولار AgCN را در محلول با یکی از pH های ثابت زیر محاسبه کنید:

(الف) ۳٫۶۰

(ب) ۵٫۸۵

(ج) ۸٫۰۰

(د) ۹٫۱۲

*۷-۱۱. انحلالپذیری مولار CuS را در محلولی که $[H_3O^+]$ در آن در مقادیر زیر ثابت نگه‌داشته است محاسبه کنید:

(الف) $۱٫۰ \times ۱۰^{-۱}$ M

(ب) $۱٫۰ \times ۱۰^{-۴}$ M

۷-۱۲. غلظت CdS را در محلولی که در آن $[H_3O^+]$ در مقادیر: (الف) $۱٫۰ \times ۱۰^{-۱}$ M؛ و (ب) $۱٫۰ \times ۱۰^{-۴}$ M ثابت نگه‌داشته شده است، محاسبه کنید.

*۷-۱۳. انحلالپذیری تعادلی MnS در محلولی که در آن $[H_3O^+]$ در (الف) $۱٫۰ \times ۱۰^{-۵}$ M؛ و (ب) $۱٫۰ \times ۱۰^{-۸}$ M ثابت نگه داشته است چه خواهد بود؟ ($K_{sp}$ را برابر

$3 \times 10^{-14}$ در نظر بگیرید.)

۷ـ۱۴. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای $CdCO_3$ برابر $1.8 \times 10^{-14}$ است. انحلالپذیری تعادلی $CdCO_3$ را در محلولی با یکی از غلظتهای ثابت یون هیدرونیوم زیر محاسبه کنید:

*(الف) $1.00 \times 10^{-4}$ M
(ب) $1.00 \times 10^{-7}$ M
*(ج) $1.00 \times 10^{-9}$ M
(د) $1.00 \times 10^{-11}$ M

۷ـ۱۵. ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای $PbCO_3$ برابر $7.4 \times 10^{-14}$ است. انحلالپذیری تعادلی $PbCO_3$ را در محلولی که غلظت ثابت یون هیدرونیوم آن یکی از مقادیر زیر است، محاسبه کنید:

*(الف) $1.00 \times 10^{-3}$ M
(ب) $1.00 \times 10^{-6}$ M
*(ج) $1.00 \times 10^{-8}$ M
(د) $1.00 \times 10^{-10}$ M

۷ـ۱۶. انحلالپذیری مولار $Ag_2CO_3$ را در محلولی که یکی از غلظتهای $H_3O^+$ زیر را دارد محاسبه کنید:

*(الف) $1.0 \times 10^{-6}$ M
(ب) $1.0 \times 10^{-7}$ M
*(ج) $1.0 \times 10^{-9}$ M
(د) $1.0 \times 10^{-11}$ M

۷ـ۱۷. انحلالپذیری تعادلی $Ag_3AsO_4$ را در محلولی که با یکی از pH های زیر بافری شده است محاسبه کنید:

*(الف) ۳٫۰۰
(ب) ۶٫۰۰
*(ج) ۹٫۰۰
(د) ۱۲٫۰۰

۷ـ۱۸. حاصلضرب انحلالپذیری برای $Pd(OH)_2$ برابر $1.5 \times 10^{-31}$ است. انحلالپذیری این جسم را در آب خالص محاسبه کنید.

*۷ـ۱۹. انحلالپذیری CuS را در آب خالص محاسبه کنید. از آنجا که انحلالپذیری کم است، می‌توان فرض کرد که وجود CuS، pH محلول را تغییر نمی‌دهد و بنابراین،

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7} M$$

۷ـ۲۰. ثابت تعادل برای $CuCl_2^-$ با رابطهٔ زیر داده شده است:

$$Cu^+ + 2Cl^- \rightleftharpoons CuCl_2^- \qquad K_f = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2} = 3.2 \times 10^5$$

انحلالپذیری CuCl در محلولی که یکی از غلظتهای تجزیه‌ای NaCl را دارد، چه خواهد بود:

*(الف) $M$ ۱۰ر۰
(ب) $M$ $^{-1}$۱۰ × ۰ر۱ ؟
*(ج) $M$ $^{-2}$۱۰ × ۰ر۱ ؟
(د) $M$ $^{-3}$۱۰ × ۰ر۱ ؟
(هـ) $M$ $^{-4}$۱۰ × ۰ر۱ ؟

۷ـ۲۱. $NaOH$ رقیق به درون محلولی که $M$ ۰۵۰ر۰ نسبت به $Cu^{2+}$ و $M$ ۰۴۰ر۰ نسبت به $Mn^{2+}$ است، وارد می‌شود.
(الف) چه هیدروکسیدی ابتدا رسوب خواهد کرد؟
(ب) چه غلظتی از $OH^-$ برای شروع به رسوب‌کردن هیدروکسید اول لازم است؟
(ج) هنگام شروع به رسوب‌کردن هیدروکسید انحلالپذیرتر، غلظت کاتیونی که هیدروکسید با انحلالپذیری کمتر را تشکیل می‌دهد چه خواهد بود؟

*۷ـ۲۲. با استفاده از $M$ $^{-6}$۱۰ × ۰ر۱ به عنوان معیار حذف کمّی، عملی‌بودن یا نبودن هر یک از موارد زیر را تعیین کنید:
(الف) $SO_4^{2-}$ برای جداکردن $Ba^{2+}$ از $Sr^{2+}$ در محلولی که در آغاز $M$ ۰۱۰ر۰ نسبت به $Sr^{2+}$ و $M$ ۲۵ر۰ نسبت به $Ba^{2+}$ است.
(ب) $SO_4^{2-}$ برای جداکردن $Ba^{2+}$ و $Ag^+$ در محلولی که در آغاز $M$ ۰۴۰ر۰ نسبت به هر یک از کاتیونهاست. برای $Ag_2SO_4$، $K_{sp}$ برابر $^{-5}$۱۰ × ۶ر۱ است.

۷ـ۲۳. محلولی $M$ ۰۴۰ر۰ نسبت به $Na_2SO_4$ و $M$ ۰۵۰ر۰ نسبت به $NaOH$ است. به این محلول، محلولی رقیق حاوی $Pb^{2+}$ اضافه می‌شود.
(الف) چه ترکیبی ابتدا رسوب می‌کند، $PbSO_4$ یا $Pb(OH)_2$؟
[$K_{sp}$ برای $Pb(OH)_2$ برابر است با $^{-16}$۱۰ × ۸.]
(ب) غلظت $Pb^{2+}$ هنگام ظاهرشدن اولین رسوب چیست؟
(ج) چه غلظتی از $Pb^{2+}$ برای شروع به رسوب‌کردن جسم انحلالپذیرتر لازم است؟
(د) هنگام شروع به رسوب‌کردن انحلالپذیر، غلظت آنیون اولی چه خواهد بود؟

*۷ـ۲۴. یون نقره به عنوان یک واکنشگر برای جداکردن $I^-$ از $SCN^-$ در محلولی که $M$ ۰۶۰ر۰ نسبت به $KI$ و $M$ ۰۷۰ر۰ نسبت به $NaSCN$ است، درنظر گرفته می‌شود.
(الف) غلظت $Ag^+$ لازم برای کاهش غلظت $I^-$ به $M$ $^{-6}$۱۰ × ۰ر۱ چه خواهد بود؟
(ب) هنگام شروع به رسوب‌کردن $AgSCN$، غلظت $Ag^+$ چه خواهد بود؟
(ج) هنگام شروع به رسوب‌کردن $AgSCN$، نسبت $SCN^-$ به $I^-$ چیست؟
(د) هنگامی‌که غلظت $Ag^+$ برابر $M$ $^{-3}$۱۰ × ۰ر۱ برسد، نسبت $SCN^-$ به $I^-$ چه خواهد بود؟

## مراجع

1. A. Pinkus and A. M. Timmermans, *Bul. Sac. Belges,* **1937**, *46*, 46-73.

2. P. Hadjiioannou, G. D. Christian, C. E. Efstathiou, and D. P. Nikolelis, *Problem Solving in Analytical Chemistry,* pp. 145-149. New York: Pergamon, 1988.

# ۸

# اثر الکترولیتها بر تعادلهای شیمیایی

انحلالپذیری یک رسوب یونی معمولاً هنگام افزایش الکترولیت به آبی که در آن رسوب معلق شده است، افزایش می‌یابد. این پدیده با منحنیهای در شکل ۸ـ۱ به نمایش گذاشته شده است که انحلالپذیری سه رسوب را به‌صورت تابعی از غلظت پتاسیم نیترات محلول آبی نشان می‌دهند. اثر مشابهی با سایر نمکها مانند سدیم پرکلرات یا لیتیم برمید که حاوی هیچ‌یک از یونهای سازندهٔ رسوبها نیستند مشاهده می‌شود. در هر حالت، هر اثر جاذبهٔ الکتروستاتیکی اولیهٔ خود را بین یونهای الکترولیت و یونهای با بار مخالف از رسوبها دارد. از آنجاکه نیروی الکتروستاتیکی مربوط به تمام یونهای تک‌بار تقریباً یکسان است، سه نمک اساساً اثرهای یکسانی بر تعادلها نشان می‌دهند.

---

**اثر الکترولیتها بر تعادلهای شیمیایی را گاهی *اثر نمک* می‌نامند.**

---

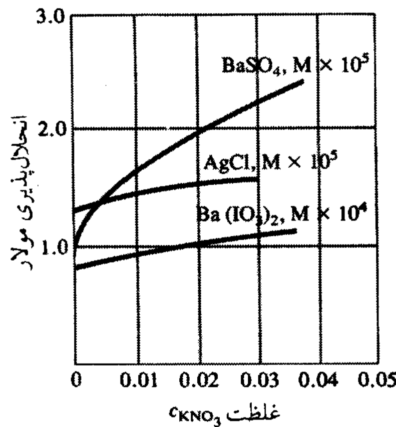
در این فصل شرایطی راکه تحت آنها این *اثر* نمک از نظر بزرگی احتمالاً قابل توجه است و چگونه می‌توان تصمیمات کمّی لازم را برای این اثر به عمل آورد، شرح می‌دهیم.

## ۸ الف. متغیرهایی که بر بزرگی اثر نمک مؤثرند

موقعیت هر تعادل حاوی شرکت‌کننده‌های یونی، تحت تأثیر بار روی یونهای واکنش‌دهنده و محصول و خاصیتی از محلول به نام قدرت یونی قرار می‌گیرد.

### ۸ الف ـ ۱. اثر بار واکنش‌دهنده‌ها و محصولات

مطالعات زیادی نشان داده است که بزرگی اثر الکترولیت تا حد زیادی به بار شرکت‌کننده‌ها در




**شکل ۸ـ۱.** اثر غلظت الکترولیت بر انحلالپذیری بعضی از نمکها

یک تعادل بستگی دارد. تنها هنگامی که گونه‌های خنثی درگیر باشند، موقعیت تـعادل اسـاساً مستقل از غلظت الکترولیت است. با شرکت‌کننده‌های یونی، بزرگی اثر الکترولیت با بار افزایش می‌یابد. این تصمیم با سه منحنی انحلالپذیری در شکل ۸ـ۱ نشان داده شده است. مثلاً، توجه کنید که در ۰٫۰۲M محلول پتاسیم نیترات، انحلالپذیری باریم سولفات با زوج یونهای با بار دوگانه خود، در مقایسه با آب خالص تقریباً ۲ برابر می‌شود. همین بار در غلظت الکترولیت، انحلالپذیری باریم یدات را تنها ۱٫۲۵ و انحلالپذیری نقره‌کلرید را تنها ۱٫۲ برابر افزایش می‌دهد.

## ۸ الف ـ ۲. اثر قدرت یونی

مطالعات سیستماتیک نشان داده است که اثر الکترولیت افـزوده‌شده بـر تـعادلها، *مستقل* از، ماهیت شیمیایی الکترولیت است، ولی به خاصیتی از محلول به نام قدرت یونی وابسته است. این کمیّت به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\text{قدرت یونی} = \mu = ۱/۲\left([A]Z_A^۲ + [B]Z_B^۲ + [C]Z_C^۲ + \ldots\right) \qquad (۸\text{-}۱)$$

که در آن [A]، [B]، [C] و ... نشانگر غلظتهای مولار A و B و C و ... و $Z_A$، $Z_B$، $Z_C$ و ... بار آنهاست.

### مثال ۸ـ۱

قدرت یونی محلولهای: (الف) محلول ۰٫۱M از $KNO_3$ و (ب) محلول ۰٫۱M از $Na_2So_4$ را محاسبه کنید.

(الف) برای محلول $KNO_3$، $[K^+]$ و $[NO_3^-]$ برابر M ۰٫۱ اند و

$$\mu = 1/2\,(0.1 \times 1^2 + 0.1 \times 1^2) = 0.1$$

(ب) برای محلول $Na_2SO_4$، $[Na^+] = 0.2$ و $[SO_4^{2-}] = 0.1$.
بنابراین،

$$\mu = 1/2\,(0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.3$$

### مثال ۸-۲

قدرت یونی محلولی که M ۰٫۰۵ نسبت به $KNO_3$ و M ۰٫۱ نسبت به $Na_2SO_4$ است، چه خواهد بود؟

$$\mu = 1/2\,(0.05 \times 1^2 + 0.05 \times 1^2 + 0.2 \times 1^2 + 0.1 \times 2^2) = 0.35\,M$$

با توجه به این مثالها، آشکار است که قدرت یونی یک محلول الکترولیت قوی متشکل از تنها یونهای تک‌بار، برابر با کل غلظت مولی آن نمک است. به هر حال، در صورتی‌که محلول حاوی یونهای با بار چندگانه باشد، قدرت یونی محلول بزرگتر از غلظت مولار خواهد بود.

برای محلولهای با قدرت یونی M ۰٫۱ یا کمتر، اثر الکترولیت مستقل از نوع یونهاست و *تنها* به قدرت یونی بستگی دارد. لذا، انحلالپذیری باریم سولفات در محلولهای آبی‌سدیم یدید، پتاسیم نیترات یا آلومینیم کلرید یکسان است، مشروط بر اینکه غلظت این گونه‌ها طوری باشد که قدرت یونی یکسان شود. توجه کنید این عدم وابستگی به‌گونهٔ الکترولیت در قدرتهای یونی زیاد از بین می‌رود.

## ۸ الف - ۳. منبع اثر نمک

اثر نمک که هم‌اکنون شرح دادیم، از نیروهای جاذبه و دافعهٔ الکترواستاتیکی بین یونهای یک

اثر بار بر قدرت یونی

| نوع الکترولیت | مثال | قدرت یونی* |
|---|---|---|
| ۱ به ۱ | NaCl | $c$ |
| ۱ به ۲ | $Na_2SO_4$ و $Ba(NO_3)_2$ | ۳$c$ |
| ۱ به ۳ | $Na_3PO_4$ و $Al(NO_3)_3$ | ۶$c$ |
| ۲ به ۲ | $MgSO_4$ | ۴$c$ |

*$c$ = مولاریتهٔ نمک

الکترولیت و یونهای درگیر در تعادل ناشی می‌شود. این نیروها باعث می‌شوند تا هر یون حاصل از واکنش‌دهندهٔ تفکیک‌شده توسط پوششی از محلول حاوی مقدار اضافی جزئی از یونهای الکترولیت با بار مخالف احاطه شود. مثلاً، هنگامی‌که رسوب باریم‌سولفات با سدیم‌کلرید متعادل می‌شود، هر یون باریم حل‌شده توسط یک جوّ یونی احاطه می‌گردد، که به علت جاذبه و دافعهٔ الکتروستاتیکی، یک بار خالص منفی کوچک روی‌هم‌رفته مربوط به دفع یونهای سدیم و جذب یونهای کلرید حمل می‌کند. به همین نحو، هر یون سولفات با یک جوّ یونی احاطه می‌شود که به طور جزئی مثبت است. این لایه‌های باردار باعث می‌شوند تا یونهای باریم تا حدی کمتر مثبت و یونهای سولفات تا حدی کمتر منفی در مقایسه با عدم وجود الکترولیت شوند. نتیجهٔ این اثر کاهشی در جاذبهٔ کلی بین یونهای باریم و یونهای سولفات و افزایشی در انحلالپذیری است که با افزایش تعداد یونهای الکترولیت در محلول زیادتر می‌شود. بدین معنی که *غلظت مؤثر* یونهای باریم و یونهای سولفات با افزایش قدرت یونی محیط، کاهش می‌یابد.

## ۸ ب. ضریب فعالیت

برای توصیف کمّی غلظت مؤثر شرکت‌کننده‌ها در یک تعادل در هر قدرت یونی معین، شیمیدان از عبارتی به نام *فعالیت*، $a$، استفاده می‌کند که برای گونهٔ X به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$a_x = \gamma_x [X] \qquad (۸-۲)$$

که در آن $a_x$ فعالیت گونهٔ X، [X] غلظت مولار و $\gamma_x$ یک کمیت بدون بعد به نام ضریب *فعالیت* است: ضریب فعالیت و لذا فعالیت X با قدرت یونی به نحوی تغییر می‌کند که جایگزینی $a_x$ به جای [X] در هر رابطه ثابت تعادل، مقدار عددی ثابت را از وابستگی به قدرت یونی آزاد می‌سازد. جهت روشن‌شدن موضوع، اگر $X_m Y_n$ یک رسوب باشد، رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری ترمودینامیکی به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_{sp} = a_X^m \cdot a_Y^n \qquad (۸-۳)$$

با استفاده از معادلهٔ ۸-۲ خواهیم داشت

$$K_{sp} = \gamma_X^m \cdot \gamma_Y^n \cdot [X]^m [Y]^n = \gamma_X^m \cdot \gamma_Y^n \cdot K'_{sp} \qquad (۸-۴)$$

---

**فعالیت یک گونه معیاری از غلظت مؤثر آن است که توسط نزول نقطهٔ انجماد آب، توسط رسانندگی الکتریکی و توسط اثر عمل جرم تعیین می‌شود.**

---

که در آن $K'_{sp}$ *ثابت حاصلضرب انحلالپذیری غلظتی* و $K_{sp}$ *ثابت تعادل ترمودینامیکی*

است.[1] ضریبهای فعالیت $\gamma_x$ و $\gamma_y$ با قدرت یونی طوری تغییر می‌کنند تا مقدار عددی $K_{sp}$ را ثابت و مستقل از قدرت یونی نگه‌دارند (برخلاف ثابت غلظتی $K'_{sp}$).

---

**ثابتهای تعادل مبتنی بر غلظت را بدون توجه به نوع تعادل درگیر، معمولاً با علامت (′) نشان می‌دهند. مثلاً، برای تفکیک آب $2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$ می‌توانیم ثابت حاصلضرب یونی ترمودینامیکی را به‌صورت زیر بنویسیم:**

$$K_w = a_{H_3O^+} \cdot a_{OH^-}$$
$$= \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{OH^-} \cdot [H_3O^+][OH^-]$$
$$= \gamma_{H_3O^+} \cdot \gamma_{OH^-} \cdot K'_w$$

**که در آن**

$$K'_w = [H_3O^+][OH^-]$$

**ثابت تفکیک اسید/باز مبتنی بر غلظت $K'_a$ و $K'_b$ به طریق مشابه تعریف می‌شود.**
**همچنانکه** As $\mu \to 0, \gamma_x \to ۱, a_x \to [X], K'_{sp} \to K_{sp}$.

---

## ۸ ب ـ ۱. خواص ضریب فعالیت

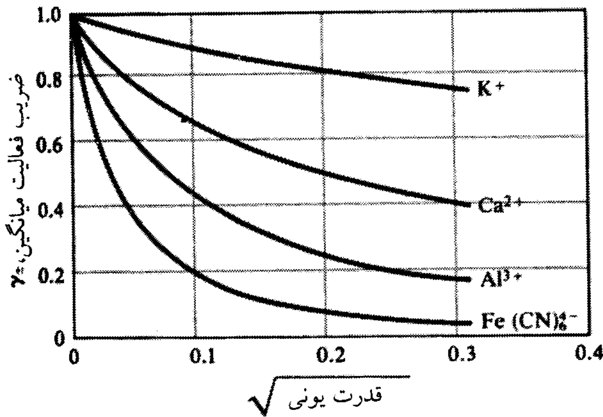
ضریب فعالیت خواص زیر را دارد:

۱. ضریب فعالیت یک گونه معیاری از تأثیرگذاری آن گونه بر تعادلی است که در آن‌گونه یک شرکت‌کننده است. در محلولهای خیلی رقیق که در آنها قدرت یونی حداقل است، این تأثیرگذاری ثابت می‌شود و ضریب فعالیت واحد است. در چنین مواردی، فعالیت و غلظت مولار یکسان می‌شوند (ثابتهای ترمودینامیکی و تعادلی غلظتی نیز برابرند). به هر حال، با افزایش قدرت یونی، یک یون مقداری از مؤثربودن خود را از دست می‌دهد و ضریب فعالیت آن کاهش می‌یابد. این رفتار را می‌توان برحسب معادله‌های ۸ـ۲ و ۸ـ۳ خلاصه کرد. در قدرتهای یونی متوسط، $\gamma_x < ۱$؛ همچنانکه محلول به رقت بی‌نهایت نزدیک می‌شود، $\gamma_x \to ۱$ و لذا $a_x \to [X]$ و $K'_{sp} \to K_{sp}$. در قدرتهای یونی زیاد، ($\mu >$ ۱ر۰ M)، ضریب فعالیت اغلب افزایش می‌یابد و ممکن است حتی از واحد بزرگتر شود. از آنجا که تفسیر رفتار محلولها در این ناحیه مشکل است، بحث خود را به ناحیهٔ قدرت یونی کم یا متوسط محدود می‌کنیم (یعنی جایی که $\mu \leq$ ۱ر۰ M).

تغییرات نوعی ضریب فعالیت به صورت تابعی از قدرت یونی در شکل ۸ـ۲ نشان داده شده است.

---

۱. در فصلهایی که بعداً می‌آیند، نماد (′) را تنها هنگامی به‌کار می‌بریم که لازم باشد بین ثابتهای ترمودینامیکی و تعادل غلظتی تفاوت قائل شویم.



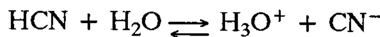

**شکل ۸ـ۲.** اثر قدرت یونی بر ضریب فعالیت

۲. در محلولهایی که خیلی غلیظ نیستند، ضریب فعالیت یک گونهٔ معین مستقل از ماهیت الکترولیت است و تنها به‌قدرت یونی بستگی دارد.

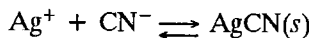
۳. برای یک قدرت یونی معین، ضریب فعالیت یک یون با افزایش بار حمل‌شده توسط گونه، از واحد فاصلهٔ بیشتر می‌گیرد. این اثر در شکل ۸ـ۲ نشان داده شده است. ضریب فعالیت یک مولکولی بی‌بار، بدون توجه به قدرت یونی، تقریباً واحد است.

۴. در هر قدرت یونی داده شده، ضریب فعالیت یونهای با بار یکسان، تقریباً برابر است. تغییرات کوچک مشاهده شده را می‌توان با قطر مؤثر یونهای آبپوشیده ارتباط داد.

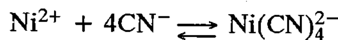
۵. ضریب فعالیت یک یون یعنی، رفتار مؤثر آن را در تمام تعادلهایی که آن یون یک شرکت‌کننده است، توصیف می‌کند. مثلاً، در یک قدرت یونی داده شده، یک ضریب فعالیت تک برای یون سیانید، اثر آن گونه را بر هر یک از تعادلهای زیر بیان می‌کند:



$$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$$



$$Ag^+ + CN^- \rightleftharpoons AgCN(s)$$



$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Ni(CN)_4^{2-}$$

## ۸ ب ـ ۲. معادلهٔ دبای ـ هوکل

در سال ۱۹۲۳، دبای و هوکل[1]، الگوی جوّ یونی را که در بخش ۸ الف ـ ۳ توصیف شد، برای

1. P. Debye and E. Hückel

به دست‌آوردن یک رابطهٔ نظری به‌کار بردند که امکان محاسبهٔ ضریب فعالیت یون را از بـار و اندازهٔ میانگین یون میسر می‌سازد [۱]. این معادله که به نام *معادلهٔ دبای ـ هوکل* معروف است، شکل زیر را دارد:

$$-\log \gamma_x = \frac{0.51\, Z_x^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3\, \alpha_x \sqrt{\mu}} \qquad (5\text{-}8)$$

که در آن:

$\gamma_x$ = ضریب فعالیت گونهٔ X

$Z_x$ = بار روی گونهٔ X

$\mu$ = قدرت یونی محلول

$\alpha_x$ = قطر مؤثربودن یون X آبپوشیده برحسب نانومتر ($10^{-9}$ m)

---

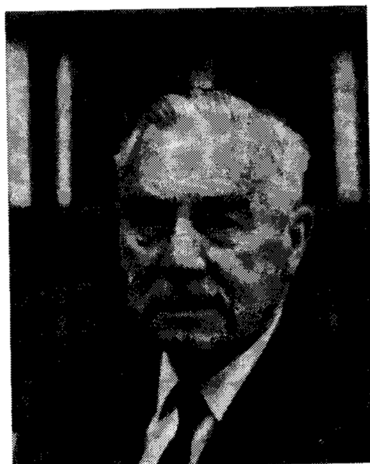
**هنگامی‌که $\mu$ کمتر از ۰٫۰۱ است، $1 + \sqrt{\mu} \cong 1$ و معادله ۸ـ۵ به‌صورت زیر ساده می‌شود،**

$$-\log \gamma_x = 0.51\, Z_x^2 \times \sqrt{\mu}$$

**این معادله را قانون حد دبای ـ هوکل (DHLL) می‌نامند. لذا در محلولهای با قدرت یونی خیلی کم، می‌توان DHLL را برای محاسبهٔ ضریب فعالیت تقریبی به‌کار برد.**

---

ثابتهای ۰٫۵۱ و ۳٫۳ در محلولهای آبی در $25^\circ C$ اعمال پذیرند؛ مقادیر دیگری را باید در سایر دماها به‌کار برد.



پیتر دبای (۱۸۸۴ تا ۱۹۶۶) در اروپا متولد گردید و در همانجا فارغ‌التحصیل شد؛ وی در سال ۱۹۴۰ استاد شیمی دانشگاه کرنل شد. اشتهاردبای برای کارهایش در چند زمینهٔ مختلف شیمی از جمله محلولهای الکترولیت، پراش پرتو ایکس، و خواص مولکولهای قطبی است. وی در سال ۱۹۳۶ جایزهٔ نوبل در شیمی را دریافت کرد.

متأسفانه، عدم قطعیت قابل توجهی دربارهٔ بزرگی $\alpha_x$ در معادلهٔ ۸ـ۵ وجود دارد. به نظر می‌رسد که مقدار آن تقریباً ۳ر۰ nm برای اکثر یونهای تک بار باشد؛ بنابراین، برای این گونه‌ها، مخرج کسر معادلهٔ دبای ـ هوکل به تقریباً $1 + \sqrt{\mu}$ ساده می‌شود. برای یونهای با بار بیشتر، $\alpha_x$ ممکن است به بزرگی ۱ر۰ nm برسد. این افزایش در اندازه با افزایش در بار، از نظر شیمیایی قابل درک است. هر چقدر بار روی یون زیادتر شود، تعداد مولکولهای قطبی آب در لایهٔ حلالپوشی حول یون نگه داشته می‌شوند، افزایش می‌یابد. شایان توجه است که عبارت دوم در مخرج کسر در مقایسه با عبارت دوم هنگامی کوچک می‌شود که قدرت یونی کمتر از ۰۱ر۰ باشد؛ بنابراین، در این قدرتهای یونی، عدم قطعیت در $\alpha_x$ در محاسبهٔ ضریب فعالیت از اهمیت ناچیزی برخوردار است.

کیلاند [۲] مقدار $\alpha_x$ را برای تعداد بی‌شماری یون از داده‌های تجربی گوناگونی به دست آورده است. بهترین مقادیر وی برای قطرهای مؤثر در جدول ۸ـ۱ داده شده است. ضریبهای فعالیت محاسبه شده از معادلهٔ ۸ـ۵ با استفاده از این مقادیر برای پارامتر اندازه نیز در جدول آمده است.

اندازه‌گیریهای تجربی ضریب فعالیت یک یون تک، مانند آنچه که در جدول ۸ـ۱ نشان داده شده است، متأسفانه غیرممکن است، زیرا تمام روشهای تجربی تنها یک ضریب فعالیت میانگین برای یونهای با بار مثبت و با بار منفی در یک محلول به دست می‌دهند. به عبارت دیگر، نمی‌توان خواص یونهای منفرد را در تماس با یونهای مقابل با بار مخالف و مولکولهای حلال اندازه گرفت. به هر حال شایان ذکر است که ضریب فعالیت میانگین محاسبه شده از داده‌های جدول ۸ـ۱ با مقادیر تجربی کاملاً مطابقت دارد.

### مثال ۸ـ۳

با استفاده از معادله ۸ـ۵، ضریب فعالیت $Hg^{2+}$ را در محلولی که قدرت یونی آن ۰۸۵ر۰ است، محاسبه کنید. قطر مؤثر یون را برابر ۵ر۰nm در نظر بگیرید. مقدار محاسبه‌شده را با $\gamma_{Hg^{2+}}$ به دست‌آمده توسط درونیابی داده‌ها از جدول ۸ـ۱ مقایسه کنید.

$$-\log \gamma_{Hg^{2+}} = \frac{(۰٫۵۱)(۲)^۲ \sqrt{۰٫۰۸۵}}{۱ + (۳٫۳)(۰٫۵)\sqrt{۰٫۰۸۵}} = ۰٫۴۰۱۶$$

$$\frac{۱}{\gamma_{Hg^{2+}}} = ۲٫۵۲$$

$$\gamma_{Hg^{2+}} = ۰٫۳۹۷ = ۰٫۴۰$$

با توجه به جدول ۸ـ۱، $\gamma_{Hg^{2+}} =$ ۴۶ر۰ هنگامی که $\mu =$ ۱۰۰ر۰ و برابر ۳۸ر۰ هنگامی که $\mu =$ ۰۵۰ر۰. لذا برای $\mu =$ ۰۸۵ر۰

جدول ۸ـ۱ ضریبهای فعالیت برای یونها در $25^{\circ}C$*

| یون | $\alpha_x$,nm | ضریب فعالیت در قدرت یونی نشان داده شده | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | ۰٫۰۰۱ | ۰٫۰۰۵ | ۰٫۰۱ | ۰٫۰۵ | ۰٫۱ |
| $H_3O^+$ | ۰٫۹ | ۰٫۹۶۷ | ۰٫۹۳۳ | ۰٫۹۱۴ | ۰٫۸۶ | ۰٫۸۳ |
| $Li^+$, $C_6H_5COO^-$ | ۰٫۶ | ۰٫۹۶۵ | ۰٫۹۲۹ | ۰٫۹۰۷ | ۰٫۸۴ | ۰٫۸۰ |
| $Na^+$, $IO_3^-$, $HSO_3^-$, $HCO_3^-$, $H_2PO_4^-$, $H_2AsO_4^-$, $OAc^-$ | ۰٫۴۵-۰٫۴ | ۰٫۹۶۴ | ۰٫۹۲۸ | ۰٫۹۰۲ | ۰٫۸۲ | ۰٫۷۸ |
| $OH^-$, $F^-$, $SCN^-$, $HS^-$, $ClO_3^-$, $ClO_4^-$, $BrO_3^-$, $IO_4^-$, $MnO_4^-$ | ۰٫۳۵ | ۰٫۹۶۴ | ۰٫۹۲۶ | ۰٫۹۰۰ | ۰٫۸۱ | ۰٫۷۶ |
| $K^+$, $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $CN^-$, $NO_2^-$, $NO_3^-$, $HCOO^-$ | ۰٫۳ | ۰٫۹۶۴ | ۰٫۹۲۵ | ۰٫۸۹۹ | ۰٫۸۰ | ۰٫۷۶ |
| $Rb^+$, $Cs^+$, $Tl^+$, $Ag^+$, $NH_4^+$, | ۰٫۲۵ | ۰٫۹۶۴ | ۰٫۹۲۴ | ۰٫۸۹۸ | ۰٫۸۰ | ۰٫۷۵ |
| $Mg^{2+}$, $Be^{2+}$ | ۰٫۸ | ۰٫۸۷۲ | ۰٫۷۵۵ | ۰٫۶۹ | ۰٫۵۲ | ۰٫۴۵ |
| $Ca^{2+}$, $Cu^{2+}$, $Zn^{2+}$, $Sn^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, فتالات-۲ | ۰٫۶ | ۰٫۸۷۰ | ۰٫۷۴۹ | ۰٫۶۷۵ | ۰٫۴۸ | ۰٫۴۰ |
| $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Hg^{2+}$, $S^{2-}$ | ۰٫۵ | ۰٫۸۶۸ | ۰٫۷۴۴ | ۰٫۶۷ | ۰٫۴۶ | ۰٫۳۸ |
| $Pb^{2+}$, $CO_3^{2-}$, $SO_3^{2-}$, $C_2O_4^{2-}$ | ۰٫۴۵ | ۰٫۸۶۸ | ۰٫۷۴۲ | ۰٫۶۶۵ | ۰٫۴۶ | ۰٫۳۷ |
| $Hg_2^{2+}$, $SO_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, $CrO_4^{2-}$, $HPO_4^{2-}$ | ۰٫۴۰ | ۰٫۸۶۷ | ۰٫۷۴۰ | ۰٫۶۶۰ | ۰٫۴۴ | ۰٫۳۶ |
| $Al^{3+}$, $Fe^{3+}$, $Cr^{3+}$, $La^{3+}$, $Ce^{3+}$ | ۰٫۹ | ۰٫۷۳۸ | ۰٫۵۴ | ۰٫۴۴ | ۰٫۲۴ | ۰٫۱۸ |
| $PO_4^{3-}$, $Fe(CN)_6^{3-}$ | ۰٫۴ | ۰٫۷۲۵ | ۰٫۵۰ | ۰٫۴۰ | ۰٫۱۶ | ۰٫۰۹۵ |
| $Th^{4+}$, $Zr^{4+}$, $Ce^{4+}$, $Sn^{4+}$ | ۱٫۱ | ۰٫۵۸۸ | ۰٫۳۵ | ۰٫۲۵۵ | ۰٫۱۰ | ۰٫۰۶۵ |
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | ۰٫۵ | ۰٫۵۷ | ۰٫۳۱ | ۰٫۲۰ | ۰٫۰۴۸ | ۰٫۰۲۱ |

*گرفته‌شده از مرجع ۲

$$\gamma_{Hg^{2+}} = 0.38 + \frac{(0.100 - 0.085)}{(0.100 - 0.050)}(0.46 - 0.38) = 0.404 = 0.40$$

---

**مقادیر برای ضریبهای فعالیت در قدرتهای یونی فهرست نشده در جدول ۸ـ۱ را می‌توان با درونیابی نشان داده‌شده در اینجا، تخمین زد.**

---

با استفاده از رابطهٔ دبای ـ هوکل و داده‌های جدول ۸ـ۱، ضریبهای فعالیت رضایت‌بخشی

برای قدرتهای یونی تا حدود ۱ر۰ به دست می‌آید. بیش از این مقدار، معادله موفق نیست، و باید از ضریبهای فعالیت میانگین تعیین‌شده به طریقه تجربی استفاده کرد.

### ۸ ب ـ ۳. محاسبات تعادلی با استفاده از ضریب فعالیت

محاسبات تعادلی با فعالیتها، مقادیری به دست می‌دهند که در مقایسه با مقادیر به دست آمده توسط غلظتهای مولار، توافق بهتری با نتایج تجربی دارند. ثابتهای تعادل یافت شده در جدول براساس فعالیتها استوارند (مگر اینکه مواد دیگری مشخص شده باشد)، و لذا ثابتهای تعادل ترمودینامیکی‌اند. مثالهایی که در زیر می‌آید، چگونگی کاربرد ضریبهای فعالیت از جدول ۸ـ۱ را در چنین داده‌هایی به نمایش می‌گذارند.

**مثال ۸ـ۴**

خطای نسبی به وجود آمده با نادیده‌گرفتن فعالیتها را در محاسبهٔ انحلالپذیری $Ba(IO_3)_2$ در محلول ۰۳۳ر۰ M $Mg(IO_3)_2$ به دست آورید. حاصلضرب انحلالپذیری ترمودینامیکی برای $Ba(IO_3)_2$ برابر $۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$ است (پیوست ۱).

$$K_{sp} = a_{Ba^{2+}} \times a^2_{IO_3^-} = ۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$$

که در آن $a_{Ba^{2+}}$ و $a^2_{IO_3^-}$ فعالیت یونهای باریم و یدات‌اند. با جایگزینی ضریبهای فعالیت و غلظتها از معادلهٔ ۸ـ۲ به جای فعالیتها، خواهیم داشت

$$K_{sp} = [Ba^{2+}]\gamma_{Ba^{2+}} \times [IO_3^-]^2\gamma^2_{IO_3^-}$$

که در آن $\gamma_{Ba^{2+}}$ و $\gamma_{IO_3^-}$ ضریب فعالیت یونهای مربوط‌اند. با نوآرایی این رابطه خواهیم داشت

$$K'_{sp} = [Ba^{2+}][IO_3^-]^2 = \frac{K_{sp}}{\gamma_{Ba^{2+}} \times \gamma^2_{IO_3^-}} \qquad (۸ـ۶)$$

که در آن $K'_{sp}$ *حاصلضرب انحلالپذیری مبتنی بر غلظت است.*

قدرت یونی محلول با جایگزینی در معادلهٔ ۸ـ۱ به دست می‌آید:

$$\mu = ۱/۲\left([Mg^{2+}] \times ۲^۲ + [IO_3^-] \times ۱^۲\right)$$

$$= ۱/۲\ (۰٫۰۳۳ \times ۴ + ۰٫۰۶۶ \times ۱) = ۰٫۰۹۹ \cong ۰٫۱$$

در محاسبهٔ $\mu$، فرض کرده‌ایم که یونهای $Ba^{2+}$ و $IO_3^-$ حاصل از رسوب تأثیر قابل توجهی بر

قدرت یونی محلول ندارند. با توجه به انحلالپذیری کم باریم یدات و غلظت نسبتاً زیاد $Mg(IO_3)_2$، این ساده‌سازی قابل قبول است. در مواردی که نمی‌توان از چنین فرضی استفاده کرد، غلظت دو یون را می‌توان با محاسبهٔ انحلالپذیری که در آن فعالیتها و غلظتها یکسان فرض می‌شوند (مانند مثالهای ۳-۳ و ۳-۴) تقریب زد. سپس می‌توان با واردکردن این غلظتها، مقادیر بهتری برای $\mu$ به دست آورد.

با توجه مجدد به جدول ۸-۱، مشاهده می‌کنیم که در قدرت یونی ۱ر۰،

$$\gamma_{Ba^{2+}} = ۰٫۳۸ \qquad \gamma_{IO_3^-} = ۰٫۷۸$$

در صورتی که قدرت یونی محاسبه‌شده با قدرت یونی یکی از ستونهای جدول مطابقت نداشته باشد، $\gamma_{Ba^{2+}}$ و $\gamma_{IO_3^-}$ را می‌توان از معادلهٔ ۸-۵، یا با درونیابی بین مقادیر در جدول محاسبه کرد.

با جایگزینی در رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری ترمودینامیکی خواهیم داشت

$$K'_{sp} = \frac{۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}}{(۰٫۳۸)(۰٫۷۸)^{۲}} = ۶٫۸ \times ۱۰^{-۹}$$

$$[Ba^{2+}]\,[IO_3^-]^2 = ۶٫۸ \times ۱۰^{-۹}$$

چنانچه مانند محاسبات انحلالپذیری قبلی عمل کنیم

$$[Ba^{2+}] = \text{انحلالپذیری}$$

$$[IO_3^-] = ۰٫۰۶۶$$

$$[Ba^{2+}](۰٫۰۶۶)^{۲} = ۶٫۹ \times ۱۰^{-۸}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = ۱٫۵۶ \times ۱۰^{-۶}\ M$$

انحلالپذیری را مانند آنچه که قبلاً نشان داده شد، با صرفنظرکردن از فعالیتها محاسبه می‌کنیم. یعنی،

$$[Ba^{2+}](۰٫۰۶۶)^{۲} = ۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$$

$$[Ba^{2+}] = \text{انحلالپذیری} = ۳٫۶۰ \times ۱۰^{-۷}\ M$$

$$\text{خطای نسبی} = \frac{۳٫۶۰ \times ۱۰^{-۷} - ۱٫۵۶ \times ۱۰^{-۶}}{۱٫۵۶ \times ۱۰^{-۶}} \times ۱۰۰\% = -۷۷\%$$

## ۸ب ـ۴. اثر قدرت یونی بر انواع تعادلها

اثر قدرت یونی بر سه نوع متداول تعادل شیمیایی در شکل ۸ـ۳ نشان داده شده است. منحنی $A$ نموداری از حاصلضرب *غلظت* مولار هیدرونیوم و یون هیدروکسید ($\times 10^{14}$) به صورت تابعی

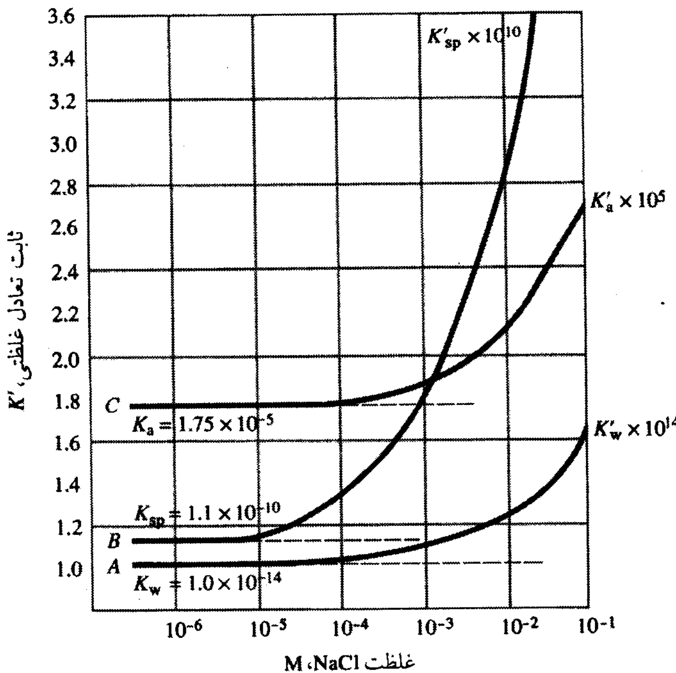
---

**ثابتهای تعادلی مبتنی بر غلظت را معمولاً با اضافه‌کردن یک علامت ($'$) نشان می‌دهند، مثلاً $K'_w$، $K'_{sp}$ و $K'_a$.**

---

از قدرت یونی است. در هر مورد، قدرت یونی با سدیم کلرید تغییر داده شده. این حاصلضرب یونی مبتنی بر غلظت را با $K'_w$ نشان می‌دهند. در قدرتهای یونی کم، $K'_w$ مستقل از غلظت الکترولیت و برابر با $1{,}00 \times 10^{-14}$ می‌شود که ثابت حاصلضرب یونی ترمودینامیکی برای آب، $K_w$، است. یک رابطه که مقدار عددی آن هنگام رسیدن یک پارامتر غلظتی به صفر، به مقدار ثابتی می‌رسد، مانند رابطهٔ ثابت حاصلضرب یونی، اغلب *قانون حدّ* نامیده می‌شود. ثابتهای عددی به دست‌آمده در حدّ را *مقادیر حدّ* می‌نامند.

محور عمودی برای منحنی $B$ در شکل ۸ـ۳ برابر است با حاصلضرب غلظت مولار یونهای




**شکل ۸ـ۳.** اثر غلظت الکترولیت بر ثابتهای تعادلی پایه غلظتی

باریم و سولفات ($\times 10^{10}$) در محلول سیرشده‌ای از باریم سولفات. این حاصلضرب انحلالپذیری پایه غلظتی را با $K'_{sp}$ نشان می‌دهند. در غلظت پایین الکترولیت، $K'_{sp}$ یک مقدار حدّ برابر با $1{,}1 \times 10^{-10}$ دارد که مقدار ترمودینامیکی پذیرفته‌شدهٔ ثابت حاصلضرب انحلالپذیری برای باریم سولفات است.

---

**همچنانکه غلظت الکترولیت خیلی کم می‌شود، ثابت تعادل پایه غلظتی به مقدار ترمودینامیکی آن نزدیک می‌شود: $K_w$، $K_{sp}$ و $K_a$.**

---

منحنی $C$ نموداری از $K'_a$ ($\times 10^{5}$) خارج‌قسمت غلظت برای تعادل شامل تفکیک استیک اسید به صورت تابعی از غلظت الکترولیت است. در اینجا مجدداً، تابع عرض به مقدار حدّ $K_a$ می‌رسد که ثابت تفکیک ترمودینامیکی اسید برای استیک اسید است.

خطاهای نقطه‌چین در شکل ۸-۳ نشانگر رفتار ایده‌آل حل شده‌هاست. توجه کنید که انحراف از ایده‌آل بودن می‌تواند قابل توجه باشد. مثلاً، حاصلضرب غلظت مولار یونهای هیدروژن و هیدروکسید در آب خالص از $1{,}0 \times 10^{-14}$ به حدود $1{,}7 \times 10^{-14}$ در محلولی که ۰٫۱ M نسبت به سدیم کلرید است، افزایش می‌یابد. اثر حتی در مورد باریم سولفات آشکارتر است. در اینجا، $K'_{sp}$ در ۰٫۱ M سدیم کلرید بیش از دو برابر مقدار حدّ آن است.

## ۸ ب ـ ۵. حذف ضریبهای فعالیت در محاسبات تعادلی

معمولاً در کاربردهای قانون تعادل، از ضریبهای فعالیت صرفنظر می‌کنیم و به‌سادگی غلظتهای مولار را به‌کار می‌بریم. این روش محاسبات را ساده می‌کند و مقدار داده‌های مورد نیاز را تا حدّ زیادی کاهش می‌دهد. برای اکثر هدفها، خطای واردشده توسط فرض واحد برای ضریب فعالیت به‌حدّی بزرگ نیست که به نتیجه‌گیریهای غلطتی منجر شود. به هر حال، با توجه به مثالهای قبلی، مشاهده می‌شود که حذف ضریبهای فعالیت ممکن است خطای عددی قابل توجهی در محاسبات از این نوع به وجود آورد. مثلاً، توجه کنید که صرفنظرکردن از فعالیتها در مثال ۸-۴، به خطایی در حدود ٪۷۷− نسبی منجر می‌شود. در مورد شرایطی که در آنها جایگزینی غلظت برای فعالیت ممکن است به بزرگترین خطا منجر شود، هوشیار باشید. تفاوتهای قابل توجه هنگامی تحقق می‌یابد که قدرت یونی بزرگ باشد (۰٫۱ یا بزرگتر)، یا هنگامی‌که یون دیگر شامل بارهای چندگانه باشد (جدول ۸-۱). در مورد محلولهای رقیق (قدرت یونی کمتر از ۰٫۰۱) ناالکترولیتها یا یونهای تک‌بار، استفاده از غلظتها در محاسبات قانون جرم اغلب نتایج نسبتاً صحیحی در اختیار می‌گذارد.

## ۸ ج. سؤالات و مسائل

*۸ـ۱. بین موارد زیر تمایز قائل شوید:

(الف) فعالیت و ضریب فعالیت

(ب) ثابتهای تعادل غلظتی و ترمودینامیکی

۸ـ۲. خواص کلی ضریبهای فعالیت را فهرست کنید.

*۸ـ۳. با صرفنظرکردن از هر گونه اثر به وجودآمده توسط تغییرات حجم، انتظار دارید قدرت یونی با افزایش NaOH به محلول رقیقی از موارد زیر (۱) زیاد شود، (۲) کم شود، (۳) اساساً ثابت باقی بماند:

(الف) منیزیم کلرید $Mg(OH)_2(s)$ تشکیل می‌شود؟

(ب) هیدروکلریک اسید؟

(ج) استیک اسید؟

۸ـ۴. با صرفنظرکردن از هر گونه اثر به وجود آمده توسط تغییرات حجم، انتظار دارید قدرت یونی با افزایش آهن (III) کلرید به اجسام زیر (۱) زیاد شود، (۲) کم شود، (۳) اساساً بدون تغییر باقی بماند:

(الف) HCl ؟

(ب) NaOH ؟

(ج) $AgNO_3$ ؟

*۸ـ۵. چرا شیب منحنی $B$ در شکل ۸ـ۳ بزرگتر از شیب منحنی $A$ است؟

۸ـ۶. مقدار عددی ضریب فعالیت محلول آبی آمونیاک $(NH_3)$ در قدرت یونی ۱ر۰ چیست؟

۸ـ۷. قدرت یونی محلولهای زیر را محاسبه کنید:

*(الف) M ۰۴۰ر۰ نسبت به $FeSO_4$ ؟

(ب) M ۲۰ر۰ نسبت به $(NH_4)_2CrO_4$ ؟

*(ج) M ۱۰ر۰ نسبت به $FeCl_3$ و M ۲۰ر۰ نسبت به $FeCl_2$ ؟

(د) M ۰۶۰ر۰ نسبت به $La(NO_3)_3$ و M ۰۳۰ر۰ نسبت به $Fe(NO_3)_2$ ؟

۸ـ۸. با استفاده از معادلهٔ ۸ـ۵، ضریب فعالیت یونهای زیر را محاسبه کنید:

*(الف) $Fe^{3+}$ در $\mu =$ ۰۷۵ر۰

(ب) $Pb^{2+}$ در $\mu =$ ۰۱۲ر۰

*(ج) $Ce^{4+}$ در $\mu =$ ۰۸۰ر۰

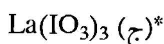
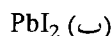
(د) $Sn^{4+}$ در $\mu =$ ۰۶۰ر۰

*۸ـ۹. ضریب فعالیت را برای گونه‌های در مسئله ۸ـ۸ با درونیابی داده‌ها در جدول ۸ـ۱ محاسبه کنید.

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

۸ـ۱۰. برای محلولی که در آن $\mu$ برابر $۱۰^{-۲} \times ۵$ر۰ است، $K'_{sp}$ را برای ترکیبات زیر محاسبه کنید:

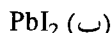
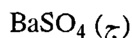
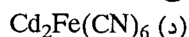

*۸ـ۱۱. با استفاده از فعالیتها، انحلالپذیری مولار $Zn(OH)_2$ را در محلولهای زیر محاسبه کنید:

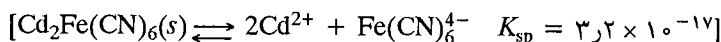



(ج) محلولی که از مخلوط کردن mL ۲۰ر۰ از KOH M ۲۵۰ر۰ با mL ۸۰ر۰ از $ZnCl_2$ M ۰۲۵۰ر۰ حاصل می‌شود.

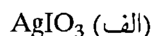
(د) محلولی که هنگام مخلوط کردن mL ۲۰ر۰ از KOH ۱۰۰ر۰ با mL ۸۰ر۰ از $ZnCl_2$ m ۰۲۵۰ر۰ حاصل می‌شود.

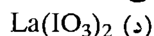
*۸ـ۱۲. انحلالپذیری ترکیبات زیر را در محلول M ۰۳۳۳ر۰ از $Mg(ClO_4)_2$ با استفاده از (۱) فعالیتها و (۲) غلظتهای مولار محاسبه کنید:



۸ـ۱۳. انحلالپذیری ترکیبات زیر را در محلول $Ba(NO_3)_2$ M ۰۱۶۷ر۰ با استفاده از (۱) فعالیتها و (۲) غلظتهای مولار محاسبه کنید:



## مراجع


1. P. Debye and E. Hückel, *Physik. Z.*, **1923**, 24, 185.
2. J. Kiell and *J. Amer. Chem. Soc.,* **1937**, *5q*, 1675.

# ۹

# روشهای تیترسنجی تجزیه

روشهای تیترسنجی شامل گروهی بزرگ و توانمند از روشهای کمّی است که براساس اندازه‌گیری مقدار یک واکنشگر با مقدار معلوم که توسط آنالیت مصرف می‌شود، استوارند. تیترسنجی حجمی شامل اندازه‌گیری حجم یک محلول با غلظت معلوم است که برای واکنش‌کردن کامل با آنالیت مورد نیاز است. تیترسنجی *وزنی* تنها از این نظر تفاوت دارد که به جای حجم واکنشگر، جرم آن اندازه‌گیری می‌شود. در تیترسنجی *کولن‌سنجی*، «واکنشگر» یک جریان الکتریکی مستقیم ثابت با بزرگی معلوم است که با آنالیت واکنش می‌دهد. در این فن، زمان لازم برای کامل‌شدن واکنش الکتروشیمیایی اندازه‌گیری می‌شود.

---

**سه نوع تیترسنجی کمّی عبارت است از حجم‌سنجی، وزن‌سنجی و کولن‌سنجی. تیترسنجی حجمی متداولترین آنهاست.**

---

روشهای تیترسنجی به طور گسترده‌ای برای تجزیه‌های روزمره به‌کار گرفته می‌شوند، زیرا این روشها سریع، راحت و صحیح‌اند و به‌سادگی خودگردان می‌شوند. تیترسنجی حجمی در این فصل بررسی می‌شود؛ اطلاعات بیشتر دربارهٔ نظریه و کاربردها در فصلهای ۱۰ تا ۱۸ در اختیار قرار می‌گیرد. تیترسنجی کولن‌سنجی در بخش ۱۹ د - ۵ بحث می‌شود.

## ۹ الف. برخی از جنبه‌های عمومی تیترسنجی حجمی

### ۹ الف - ۱. تعریف عبارتها

*محلول استاندارد* (یا *تیترکنندهٔ استاندارد*) واکنشگری با غلظت معلوم است که برای انجام یک تجزیهٔ تیترسنجی به‌کار برده می‌شود. *تیتراسیون* با افزایش کند یک محلول استاندارد از بورت یا

یک وسیلهٔ تحویل‌دهندهٔ مایع دیگری به محلولی از آنالیت انجام می‌شود تا اینکه قضاوت کنیم واکنش بین این دو کامل شده است. حجم واکنش مورد نیاز برای کامل‌شدن تیتراسیون از تفاوت بین قرائتهای آغازی و نهایی بورت تعیین می‌شود.

نقطهٔ هم‌ارزی در یک تیتراسیون هنگامی فرا می‌رسد که مقدار تیترکنندهٔ اضافه‌شده از نظر شیمیایی هم‌ارز مقدار آنالیت در نمونه باشد. مثلاً، نقطهٔ هم‌ارزی در تیتراسیون سدیم کلرید با نقره‌نیترات بعد از دقیقاً ۱ مول یون نقره به‌ازای هر مول یون کلرید در نمونه تحقق می‌یابد. نقطهٔ هم‌ارزی در تیتراسیون سولفوریک اسید با سدیم هیدروکسید، بعد از افزایش ۲ مول باز برای هر مول اسید فرا می‌رسد.

گاهی لازم است مقداری اضافی از تیترکنندهٔ استاندارد اضافه و سپس مقدار اضافی توسط *تیتراسیون معکوس* با یک تیترکنندهٔ استاندارد دوم تعیین شود. در اینجا، نقطهٔ هم‌ارزی متناظر با نقطه‌ای است که در آن مقدار تیترکنندهٔ اولیه از نظر شیمیایی هم‌ارز مقدار آنالیت به علاوه مقدار تیترکنندهٔ معکوس است.

---

**تیتراسیون معکوس اغلب هنگامی لازم می‌شود که سرعت واکنش بین آنالیت و واکنشگر کُند باشد، یا هنگامی‌که محلول استاندارد پایدار نباشد.**

---

## ۹ الف ـ ۲. نقطهٔ هم‌ارزی و نقطهٔ پایانی

نقطهٔ هم‌ارزی تیتراسیون یک نقطهٔ نظری است که به طور تجربی نمی‌توان آن را تعیین کرد. در عوض، تنها می‌توان با مشاهدهٔ یک تغییر فیزیکی مربوط بـه شـرط هـم‌ارزی، مـوفقیت آن را تخمین زد. این تغییر را *نقطهٔ پایانی* تیتراسیون می‌نامند. هر کوششی به عمل می‌آید تا مطمئن شویم که هر تفاوتی در حجم یا جرم بین نقطهٔ هم‌ارزی و نقطهٔ پایانی کوچک است. با این حال، چنین تفاوتی، به علت نقایص در تغییرات فیزیکی و در توانایی ما برای مشاهدهٔ آنها، وجـود دارد. تفاوت در حجم یا جرم بین نقطهٔ هم‌ارزی و نقطهٔ پایانی *خطای تیتراسیون* است.

*شناساگر* اغلب به محلول آنالیت اضافه می‌شود تا یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده (نقطهٔ پایانی) در نزدیکی نقطهٔ هم‌ارزی به دست دهد. چنانچه مشاهده خواهیم کرد، تغییرات بزرگی در غلظت نسبی آنالیت یا تیترکننده در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی روی می‌دهد. این تغییرات غلظت باعث می‌شود تا ظاهر شناساگر تغییر کند. تغییرات شـناساگـر نـوعی عـبارت‌انـد از ظـاهرشدن یـا ناپدیدشدن رنگ، ظاهرشدن یا ناپدیدشدن کدری.

---

**در روشهای حجم‌سنجی، خطای تیتراسیون $E_t$ با رابطهٔ زیر داده می‌شود**

$$E_t = V_{ep} - V_{eq}$$

**که در آن $V_{eq}$ حجم نظری واکنشگر لازم برای رسیدن به نقطهٔ هم‌ارزی و $V_{ep}$ حجم واقعی به‌کار رفته برای رسیدن به نقطهٔ پایانی است.**

---

اغلب از دستگاهها برای آشکارسازی نقطهٔ پایانی استفاده می‌کنیم. این دستگاهها به برخی از خواص محلول که به طریق مشخصه‌ای طی تیتراسیون تغییر می‌کنند، جواب می‌دهند. برخی از این دستگاهها عبارت‌اند از ولت‌سنجها، آمپرسنجها، و مقاومت سنجها؛ رنگ‌سنجها؛ pH سنجها؛ ثبّاتهای دما؛ و شکست‌سنجها.

### ۹ الف ـ ۳. استانداردهای اولیه

*استاندارد اولیه* ترکیب بسیار خالصی است که به عنوان یک مادهٔ مرجع در تمام روشهای تیترسنجی جرمی یا حجمی به‌کار برده می‌شود. صحّت روش به طور بحرانی به خواص این ترکیب بستگی دارد. مشخصات مهم برای یک استاندارد اولیه عبارت‌اند از:

۱. خلوص زیاد. روشهای مشخصی برای تأکید خلوص باید در دسترس باشد.

۲. پایداری در هوا

۳. عدم وجود آب آبپوشیده، به نحوی که ترکیب جامد با تغییرات در رطوبت نسبی تغییر نکند.

۴. در دسترس‌بودن با قیمت مناسب

۵. پایداری قابل قبول در محیط تیتراسیون

۶. جرم مولی نسبتاً زیاد به نحوی که خطای نسبی همراه با توزین استاندارد به حداقل برسد.

ترکیباتی که این مشخصات را دارند یا حتی مشخصات آنها نزدیک به این مشخصات ذکرشده است بسیار محدودند و تنها تعداد محدودی اجسام استاندارد اولیه در اختیار شیمیدان قرار دارد. در نتیجه، گاهی ترکیبات با خلوص کمتری را باید به جای یک استاندارد اولیه به‌کار برد. خلوص چنین *استاندارد ثانویه‌ای* را باید با تجزیهٔ دقیق مشخص کرد.

## ۹ ب. محلولهای استاندارد

محلولهای استاندارد نقشی اصلی در تمام روشهای تیترسنجی تجزیه بازی می‌کنند. بنابراین، بهتر است خواص مطلوب این محلولها، چگونگی تهیه و طرز بیان غلظت آنها را بررسی کنیم.

### ۹ ب ـ ۱. خواص مطلوب محلول استاندارد

محلول استاندارد برای روش تیترسنجی باید خواص زیر را داشته باشد:

۱. به حدی پایدار باشد که غلظت آن تنها به یک بار تعیینی نیاز داشته باشد.

۲. با آنالیت با چنان سرعتی واکنش دهد که زمان لازم بین افزایشهای واکنشگر به حداقل برسد.
۳. با آنالیت به‌طور کامل یا تقریباً کامل واکنش دهد به نحوی که نقطهٔ پایانی رضایت‌بخشی به‌دست آید.
۴. متحمل واکنشی گزینشی با آنالیت شود که بتوان آن‌را با یک معادلهٔ موازنهٔ ساده توصیف کرد.

تعداد کمی واکنشگر تمام این خواص ایده‌آل را دارند.

## ۹ ب ـ ۲. روشها برای مشخص‌کردن غلظت محلولهای استاندارد

صحّت یک روش تیترسنجی نمی‌تواند بهتر از صحّت غلظت محلول استاندارد به‌کار رفته در تیتراسیون باشد. دو روش اساسی برای تعیین غلظت چنین محلولهایی به‌کار برده می‌شود. اولی روش مستقیم است که در آن مقدار به‌دقت توزین‌شده‌ای از استاندارد اولیه در حلال مناسبی حل و در یک بالن حجم‌سنجی تا حجم دقیقاً معلومی رقیق می‌شود. روش دوم *با استانداردکردن* است که در آن تیترکننده‌ای که باید استاندارد شود برای تیترکردن (۱) مقدار توزین‌شده‌ای از یک استاندارد اولیه، (۲) مقدار توزین‌شده‌ای از یک استاندارد ثانویه و یا (۳) حجم معلومی از محلول استاندارد دیگری به‌کار برده می‌شود. تیترکننده‌ای که در برابر یک استاندارد ثانویه، یا در برابر محلول استاندارد دیگری استاندارد می‌شود، گاهی *محلول استاندارد ثانویه* نامیده می‌شود. غلظت یک محلول لستاندارد ثانویه، در مقایسه با یک محلول استاندارد اولیه، در معرض عدم قطعیت بزرگتری قرار می‌گیرد. در صورت امکان انتخاب، محلولها را بهتر است با روش مستقیم تهیه کرد. از طرف دیگر، بسیاری از واکنشگرها فاقد خواص لازم برای یک استاندارد اولیه هستند و بنابراین به استانداردشدن نیاز دارند.

---

**در استانداردکردن، غلظت یک محلول با استفاده از تیترکردن مقدار دقیقاً معلومی از یک استاندارد اولیه تعیین می‌شود.**

---

## ۹ ب ـ ۳. روشهای بیان غلظت محلولهای استاندارد حجم سنجی

غلظت محلولهای استاندارد حجم‌سنجی معمولاً برحسب واحدهای مولاریته، $c$، یا *نرمالیته* $c_N$ بیان می‌شود. مولاریته تعداد مولهای واکنشگر موجود در ۱ L محلول را به دست می‌دهد؛ نرمالیته تعداد هم‌ارزهای واکنشگر را در همان محلول در اختیار می‌گذارد.

در سرتاسر این کتاب محاسبات حجم‌سنجی را بر مبنای تنها مولاریته و جرمهای مولار

انجام می‌دهیم. با این حال، بحث چگونگی انجام محاسبات مبتنی بر نرمالیته و وزنهای هم‌ارز را در پیوست ۶ ضمیمه می‌کنیم، زیرا خواننده ممکن است با این عبارتها و کاربرد آنها در نوشتارهای صنعتی و علوم تندرستی برخورد کند.

# ۹ ج. محاسبات حجم‌سنجی

## ۹ ج ـ ۱. برخی روابط جبری مفید

اکثر محاسبات حجم‌سنجی براساس دو زوج معادلهٔ ساده که از تعریف میلی‌مول، مول و غلظت مولار به دست می‌آیند، استوارند. برای گونهٔ شیمیایی A می‌توان نوشت:

$$\text{مقدار A (میلی‌مول)} = \frac{\text{جرم A (g)}}{\text{جرم میلی‌مولار A (g/mmol)}} \quad (۹\text{-}۱)$$

$$\text{مقدار A (مول)} = \frac{\text{جرم A (g)}}{\text{جرم مولار A (g/mol)}} \quad (۹\text{-}۲)$$

زوج دوم از تعریف غلظت مولار به دست می‌آید. یعنی،

$$\text{مقدار A (میلی‌مول)} = V(\text{mL}) \times c_A \ (\text{mmol A/mL}) \quad (۹\text{-}۳)$$

$$\text{مقدار A (مول)} = V(\text{L}) \times c_A \ (\text{mol A/L}) \quad (۹\text{-}۴)$$

که در آن $V$ حجم محلول است.

معادله‌های ۹ـ۱ و ۹ـ۳ را هنگامی به‌کار می‌بریم که حجمها برحسب میلی‌لیتر اندازه‌گیری شوند و معادله‌های ۹ـ۲ و ۹ـ۴ را هنگامی به‌کار می‌بریم که واحدها برحسب لیتر باشند.

## ۹ ج ـ ۲. محاسبهٔ مولاریته محلولهای استاندارد

چهار مثال زیر چگونگی تهیهٔ واکنشگرهای حجم‌سنجی را نشان می‌دهد.

**مثال ۹ـ۱**

تهیهٔ ۵٫۰۰۰ L از ۰٫۱۰۰۰ M $Na_2CO_3$ (۱۰۵٫۹۹ g/mol) را از جامد استاندارد اولیه شرح دهید.

از آنجا که حجم برحسب لیتر است، محاسبات خود را به جای میلی‌مول، براساس مول قرار می‌دهیم. لذا، برای به دست‌آوردن مقدار $Na_2CO_3$ لازم، می‌توان نوشت

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ مقدار} = V_{\text{محلول}}\,(\text{L}) \times c_{\text{Na}_2\text{CO}_3}\,(\text{mol/L})$$

$$= ۵٫۰۰۰\,\cancel{\text{L}} \times \frac{۰٫۱۰۰۰\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3}{\cancel{\text{L}}} = ۰٫۵۰۰۰\ \text{mol Na}_2\text{CO}_3$$

برای به دست آوردن جرم $Na_2CO_3$ ، معادلهٔ ۹ـ۲ را به صورت زیر نوآرایی می‌کنیم

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ جرم} = ۰٫۵۰۰۰\ \cancel{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{۱۰۵٫۹۹\ \text{g Na}_2\text{CO}_3}{\cancel{\text{mol Na}_2\text{CO}_3}}$$
$$= ۵۳٫۰۰\ \text{g Na}_2\text{CO}_3$$

بنابراین، محلول با حل‌کردن g ۵۳٫۰۰ از $Na_2CO_3$ در آب و رقیق‌کردن دقیقاً تا L ۵٫۰۰۰ تهیه می‌شود.

> **نکتهٔ ۹ـ۱**
>
> **واحدها در کاربرد معادله‌های ۹ـ۱ تا ۹ـ۴**
>
> مفید است بدانیم که هر ترکیبی از گرمها، مولها و لیترها را می‌توان با ترکیب مشابهی که برحسب میلی‌گرمها، میلی‌مولها و میلی‌لیترها بیان شود، جایگزین کرد. مثلاً، محلول M ۰٫۱ حاوی ۰٫۱ مول گونه در L یا ۰٫۱ میلی‌مول در mL است. به همین نحو، تعداد مولهای یک ترکیب برابر با جرم آن ترکیب برحسب گرم تقسیم بر جرم مولی آن برحسب گرم یا میلی‌گرمها تقسیم بر جرم میلی‌مولی آن برحسب میلی‌گرم است.

## مثال ۹ـ۲

محلول M ۰٫۰۱۰۰ استاندارد $Na^+$ برای درجه‌بندی روش طیف‌سنجی شعله‌ای جهت تعیین عنصر لازم است. توضیح دهید که چگونه mL ۵۰۰ از این محلول را می‌توان از استاندارد اولیهٔ $Na_2CO_3$ تهیه کرد.

بهتر است جرم واکنشگر لازم را جهت به دست‌آوردن مولاریتهٔ ۰٫۰۱۰۰ محاسبه کنیم. در اینجا، با توجه به اینکه حجم برحسب میلی‌لیتر است، میلی‌مول را به‌کار می‌بریم. از آنجا که $Na_2CO_3$ به دو یون $Na^+$ تفکیک می‌شود، می‌توان تعداد میلی‌مولهای $Na_2CO_3$ را به صورت زیر نوشت

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ مقدار} = ۵۰۰\,\cancel{\text{mL}} \times \frac{۰٫۰۱۰۰\ \cancel{\text{mmol Na}^+}}{\cancel{\text{mL}}} \times \frac{۱\ \text{mmol Na}_2\text{CO}_3}{۲\ \cancel{\text{mmol Na}^+}}$$
$$= ۲٫۵۰\ \text{mmol}$$

با توجه به تعریف میلی‌مول، می‌توان نوشت

$$\text{جرم } Na_2CO_3 = ۲٫۵۰ \text{ mmol } \cancel{Na_2CO_3} \times ۰٫۱۰۵۹۹ \frac{g\ Na_2CO_3}{\text{mmol } \cancel{Na_2CO_3}} = ۰٫۲۶۵\ g$$

بنابراین، محلول با حل‌کردن ۰٫۲۶۵ g از $Na_2CO_3$ در آب و رقیق‌کردن تا ۵۰۰ mL تهیه می‌شود.

## مثال ۹-۳

چگونه می‌توان حجمهای ۵۰٫۰ میلی‌لیتری که نسبت به $Na^+$، ۰٫۰۰۵۰۰ M، ۰٫۰۰۲۰۰ M و ۰٫۰۰۱۰۰ M هستند از محلول مثال ۹-۲، تهیه کرد؟

تعداد میلی‌مولهای $Na^+$ برداشته‌شده از محلول غلیظ باید برابر تعداد میلی‌مولها در محلول رقیق باشد. لذا

$$\text{تعداد } Na^+ \text{ در محلول رقیق} = \text{تعداد } Na^+ \text{ از محلول غلیظ}$$

به خاطر داشته باشید که تعداد میلی‌مولها برابر است با تعداد میلی‌مولها در میلی‌لیتر ضربدر تعداد میلی‌لیترها. یعنی

$$V_{\text{غلیظ}} \times c_{\text{غلیظ}} = V_{\text{رقیق}} \times c_{\text{رقیق}}$$

که در آن $V_{\text{غلیظ}}$ و $V_{\text{رقیق}}$ به ترتیب حجمهای محلول غلیظ و رقیق برحسب میلی‌لیتر و $c_{\text{غلیظ}}$ و $c_{\text{رقیق}}$ غلظت مولار $Na^+$ آنهاست. این معادله را می‌توان به صورت زیر نوآرایی کرد:

$$V_{\text{غلیظ}} = \frac{V_{\text{رقیق}} \times c_{\text{رقیق}}}{c_{\text{غلیظ}}} = \frac{۵۰٫۰\ mL \times ۰٫۰۰۵۰۰\ \cancel{mmol\ Na^+/mL}}{۰٫۰۱۰۰\ \cancel{mmol\ Na^+/mL}} = ۲۵٫۰\ mL$$

لذا، برای تولید ۵۰٫۰ mL از ۰٫۰۰۵۰۰ M $Na^+$، ۲۵٫۰ mL از محلول غلیظ باید تا دقیقاً ۵۰٫۰ mL رقیق شود. محاسبه برای دو مولاریتهٔ دیگر را تکرار کنید تا تأیید نمایید که رقیق‌کردن ۱۰٫۰ و ۵٫۰۰ mL از محلول غلیظ تا ۵۰٫۰ mL، محلولهای مورد نظر را به دست می‌دهد.

---

**یک رابطهٔ مفید به‌صورت زیر است:**

$$V_{\text{غلیظ}} \times c_{\text{غلیظ}} = V_{\text{رقیق}} \times c_{\text{رقیق}}$$

---

## مثال ۹-۴

توضیح دهید که چگونه ۲٫۰ L تقریباً ۰٫۲۵ M $HClO_4$ را از واکنشگر غلیظ که گرانی ویژهٔ آن ۱٫۰۷ g/mL است و حاوی ٪۷۱ (w/w) از $HClO_4$ است، تهیه می‌کنید.

در اینجا مانند مثال ۲ـ۱۱ عمل می‌کنیم و مولاریتهٔ واکنشگر غلیظ و سپس تعداد مولهای $HClO_4$ را که باید برداریم محاسبه می‌نماییم. آنگاه رقم دوم را بر اولی تقسیم می‌کنیم تا حجم اسید غلیظی که باید برداشته شود به دست آید. لذا، برای تعیین مولاریتهٔ واکنشگر غلیظ می‌توان نوشت:

$$c_{HClO_4} = \frac{۱٫۶۷\,\text{g واکنشگر}}{\text{mL واکنشگر}} \times \frac{۷۱\,\text{g } HClO_4}{۱۰۰\,\text{g واکنشگر}} \times \frac{۱\,\text{mmol } HClO_4}{۰٫۱۰۰۴۶\,\text{g } HClO_4} = ۱۱٫۸\,\text{M}$$

$$\text{تعداد میلی‌مولهای } HClO_4 \text{ لازم} = ۲۰۰۰\,\text{mL} \times ۰٫۲۵\,\frac{\text{mmol } HClO_4}{\text{mL } HClO_4}$$

$$= ۵۰۰\,\text{mmol } HClO_4$$

$$\text{حجم واکنشگر غلیظ} = \frac{۵۰۰\,\text{mmol } HClO_4}{۱۱٫۸\,\text{mmol } HClO_4/\text{mL واکنشگر غلیظ}}$$

$$= ۴۲٫۴\,\text{mL واکنشگر غلیظ}$$

حدود ۴۲ mL از واکنشگر غلیظ را تا ۲٫۰ L رقیق کنید.

### ۹ ج ـ ۳. طرز عمل با داده‌های تیتراسیون

در این بخش دو نوع محاسبهٔ حجم‌سنجی را شرح می‌دهیم. اولی شامل محاسبهٔ مولاریتهٔ محلول است که در برابر یک استاندارد اولیه یا محلول استاندارد دیگری استاندارد شده است. دومی شامل محاسبهٔ مقدار آنالیت در نمونه از داده‌های تیتراسیون است. هر دو محاسبه براساس سه رابطهٔ جبری استوار است. دو رابطه از این سه رابطه عبارت‌اند از معادله‌های ۹ـ۱ و ۹ـ۳ که هر دو براساس میلی‌مولها و میلی‌لیترها استوارند. رابطهٔ سوم نسبت استوکیومتری تعداد میلی‌مولهای آنالیت و تعداد میلی‌مولهای تیترکننده است.

#### محاسبهٔ مولاریته از داده‌های استانداردکردن

طرز عمل با داده‌های استانداردکردن در مثالهای ۹ـ۵ و ۹ـ۶ نشان داده شده است.

#### مثال ۹ـ۵

دقیقاً ۵۰٫۰۰ mL از محلول HCl به ۲۹٫۷۱ mL از ۰٫۰۱۹۶۳ M $Ba(OH)_2$ برای رسیدن به نقطهٔ پایانی با شناساگر سبز برموکرزول نیاز دارد. مولاریتهٔ HCl را محاسبه کنید.

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{\text{۲ mmol HCl}}{\text{۱ mmol Ba(OH)}_2}$$

تعداد میلی‌مولهای استاندارد با جایگزینی در معادلهٔ ۹ـ۳ به دست می‌آید:

$$\text{مقدار } Ba(OH)_2 = \text{۲۹ر۷۱ mL } \cancel{Ba(OH)_2} \times \text{۰ر۰۱۹۶۳} \frac{\text{mmol } Ba(OH)_2}{\text{mL } \cancel{Ba(OH)_2}}$$

برای به دست‌آوردن تعداد میلی‌مولهای HCl، باید این نتیجه را در نسبت استوکیومتری به دست‌آمدهٔ اولیه ضرب کنیم:

$$\text{مقدار HCl} = (\text{۲۹ر۷۱} \times \text{۰ر۰۱۹۶۳}) \text{ mmol } \cancel{Ba(OH)_2} \times \frac{\text{۲ mmol HCl}}{\text{۱ mmol } \cancel{Ba(OH)_2}}$$

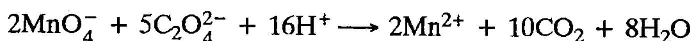
برای به‌دست آوردن تعداد میلی‌مولهای HCl در میلی‌لیتر، آنرا بر حجم اسید تقسیم می‌کنیم. بنابراین،

$$c_{HCl} = \frac{(\text{۲۹ر۷۱} \times \text{۰ر۰۱۹۶۳} \times \text{۲}) \text{ mmol HCl}}{\text{۵۰ر۰ mL HCl}}$$

$$= \text{۰ر۰۲۳۳۲۸} \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = \text{۰ر۰۲۳۳ M}$$

**مثال ۹ـ۶**

تیتراسیون ۲۱۲۱ر۰ g از $Na_2C_2O_4$ خالص (۱۳۴ر۰۰ g/mol) به ۴۳ر۳۱ mL از $KMnO_4$ نیاز دارد. مولاریتهٔ محلول $KMnO_4$ چیست؟ واکنش شیمیایی به صورت زیر است



$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

با توجه به این معادله، نسبت استوکیومتری به صورت زیر است

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{\text{۲ mmol } KMnO_4}{\text{۵ mmol } Na_2C_2O_4}$$

مقدار $Na_2C_2O_4$ استاندارد اولیه با معادلهٔ زیر داده می‌شود:

$$\text{مقدار } Na_2C_2O_4 = \text{۰ر۲۱۲۱ g } \cancel{Na_2C_2O_4} \times \frac{\text{۱ mmol } Na_2C_2O_4}{\text{۰ر۱۳۴۰۰ g } \cancel{Na_2C_2O_4}}$$

برای به دست‌آوردن تعداد میلی‌مولهای $KMnO_4$، این نتیجه را در ضریب استوکیومتری ضرب می‌کنیم:

$$\text{مقدار } KMnO_4 = \frac{\text{۰٫۲۱۲۱}}{\text{۰٫۱۳۴۰۰}}\ \text{mmol}\ \cancel{Na_2C_2O_4} \times \frac{\text{۲ mmol } KMnO_4}{\text{۵ mmol } \cancel{Na_2C_2O_4}}$$

بنابراین، مولاریته با تقسیم‌کردن بر حجم $KMnO_4$ مصرف‌شده به دست می‌آید. لذا

$$c_{KMnO_4} = \frac{\left(\frac{\text{۰٫۲۱۲۱}}{\text{۰٫۱۳۴۰۰}} \times \frac{\text{۲}}{\text{۵}}\right) \text{mmol } KMnO_4}{\text{۴۳٫۳۱ mL } KMnO_4} = \text{۰٫۰۱۴۶۲ M}$$

توجه کنید که واحدها طی انجام تمام محاسبات برای وارسی صحّت رابطه‌های به‌کار رفته در مثالهای ۹ـ۵ و ۹ـ۶ مورد استفاده قرار می‌گیرند.

## محاسبهٔ مقدار آنالیت از داده‌های تیتراسیون

به طوری که با مثالهای زیر نشان داده می‌شود، روش سیستماتیک تشریح‌شدهٔ در بالا همچنین برای محاسبهٔ غلظت آنالیت از داده‌های تیتراسیون به‌کارگرفته می‌شود.

### مثال ۹ـ۷

۰٫۸۰۴۰ g نمونهٔ کانهٔ آهن در اسید حل می‌شود. سپس آهن به $Fe^{2+}$ کاهیده و با ۴۷٫۲۲ mL از محلول ۰٫۰۲۲۴۲ M $KMnO_4$ تیتر می‌شود. نتایج این تجزیه را برحسب (الف) ٪ Fe (۵۵٫۸۴۷ g/mol)؛ و (ب) ٪ $Fe_3O_4$ (۲۳۱٫۵۴ g/mol) محاسبه کنید. واکنش آنالیت با واکنشگر با معادلهٔ زیر توصیف می‌شود:



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(الف)

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{\text{۵ mmol } Fe^{2+}}{\text{۱ mmol } KMnO_4}$$

$$\text{مقدار } KMnO_4 = \text{۴۷٫۲۲}\ \cancel{\text{mL } KMnO_4} \times \frac{\text{۰٫۰۲۲۴۲ mmol } KMnO_4}{\cancel{\text{mL } KMnO_4}}$$

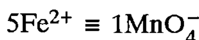
$$\text{مقدار } Fe^{2+} = (\text{۴۷٫۲۲} \times \text{۰٫۰۲۲۴۲})\ \cancel{\text{mmol } KMnO_4} \times \frac{\text{۵ mmol } Fe^{2+}}{\cancel{\text{mmol } KMnO_4}}$$

سپس جرم $Fe^{2+}$ با رابطهٔ زیر داده می‌شود

جرم $Fe^{2+}$ = (۴۷٫۲۲ × ۰٫۰۲۲۴۲ × ۵) $\text{mmol Fe}^{2+}$ × ۰٫۰۵۵۸۴۷ $\frac{\text{g Fe}^{2+}}{\text{mmol Fe}^{2+}}$

درصد $Fe^{2+}$ = $\frac{(۴۷٫۲۲ × ۰٫۰۲۲۴۲ × ۵ × ۰٫۰۵۵۸۴۷)\ \text{g Fe}^{2+}}{\text{نمونه ۰٫۸۰۴۰ g}}$ × ۱۰۰٪ = ۳۶٫۷۷٪

(ب) برای به دست آوردن نسبت استوکیومتری، مشاهده می‌کنیم که



$$5Fe^{2+} \equiv 1MnO_4^-$$

بنابراین،



$$5Fe_3O_4 \equiv 15Fe^{2+} \equiv 3MnO_4^-$$

و

نسبت استوکیومتری = $\frac{\text{۵ mmol Fe}_3\text{O}_4}{\text{۳ mmol KMnO}_4}$

---

نماد ≡ یعنی هم‌ارز با.

---

مانند قسمت (الف)

مقدار $KMnO_4$ = ۴۷٫۲۲ $\text{mL KMnO}_4$ × ۰٫۰۲۲۴۲ $\text{mmol KMnO}_4\text{/mL KMnO}_4$

مقدار $Fe_3O_4$ = (۴۷٫۲۲ × ۰٫۰۲۲۴۲) $\text{mmol KMnO}_4$ × $\frac{\text{۵ mmol Fe}_3\text{O}_4}{\text{۳ mmol KMnO}_4}$

جرم $Fe_3O_4$ = (۴۷٫۲۲ × ۰٫۰۲۲۴۲ × ۵/۳) $\text{mmol Fe}_3\text{O}_4$ × ۰٫۲۳۱۵۴ $\frac{\text{g Fe}_3\text{O}_4}{\text{mmol Fe}_3\text{O}_4}$

درصد $Fe_3O_4$ = $\frac{(۴۷٫۲۲ × ۰٫۰۲۲۴۲ × ۵/۳) × ۰٫۲۳۱۵۴\ \text{g Fe}_3\text{O}_4}{\text{نمونه ۰٫۸۰۴۰ g}}$ × ۱۰۰٪

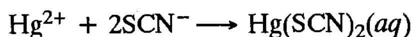
= ۵۰٫۸۱٪

**مثال ۹-۸**

مادهٔ آلی در نمونهٔ ۳/۷۷۶ گرمی از یک مرهم جیوه‌ای با $HNO_3$ تجزیه شد. بعد از رقیق‌کردن،

$Hg^{2+}$ بـــا ۲۱ر۳۰ mL از ۱۱۴۴ر۰ M مـــحلول $NH_4SCN$ تـــیتر شـــد. درصـــد Hg (۵۹ر۲۰۰ g g/mol) در مرهم را محاسبه کنید.

این تیتراسیون شامل تشکیل یک کمپلکس پایدار بی‌اثر، $Hg(SCN)_2$، است:



$$Hg^{2+} + 2SCN^- \longrightarrow Hg(SCN)_2(aq)$$

در نقطهٔ هم‌ارزی

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{\text{۱ mmol } Hg^{2+}}{\text{۲ mmol } NH_4SCN}$$

$$\text{مقدار } NH_4SCN = \text{۲۱ر۳۰ mL } \cancel{NH_4SCN} \times \text{۱۱۴۴ر۰} \frac{\text{mmol } NH_4SCN}{\text{mL } \cancel{NH_4SCN}}$$

$$\text{مقدار } Hg^{2+} = (\text{۲۱ر۳۰} \times \text{۱۱۴۴ر۰})\text{ mmol } \cancel{NH_4SCN} \times \frac{\text{۱ mmol } Hg^{2+}}{\text{۲ mmol } \cancel{NH_4SCN}}$$

$$\text{جرم } Hg^{2+} = (\text{۲۱ر۳۰} \times \text{۱۱۴۴ر۰} \times \text{۱/۲})\ \cancel{\text{mmol } Hg^{2+}} \times \frac{\text{۲۰۰۵۹ر۰ g } Hg^{2+}}{\cancel{\text{mmol } Hg^{2+}}}$$

$$\text{درصد Hg} = \frac{(\text{۲۱ر۳۰} \times \text{۱۱۴۴ر۰} \times \text{۱/۲}) \times \text{۲۰۰۵۹ر۰ g } Hg^{2+}}{\text{نمونه ۷۷۶ر۳ g}} \times \text{۱۰۰٪}$$

$$= \text{۴۷۲ر۶٪} = \text{۴۷ر۶٪}$$

**نکتهٔ ۹ـ۲**

**راه حل دیگری در مثال ۹ـ۷ (الف)**

برای بعضی از افراد ساده‌تر است حل مسئله را طوری بنویسند که واحدها در مخرج هر جملهٔ بعدی واحدهای در صورت جملهٔ قبلی خود را حذف کنند تا اینکه واحدهای جواب به دست آیند. برای مثال، حل قسمت (الف) مثال ۹ـ۷ را می‌توان به صورت زیر نوشت:

$$\text{۴۷ر۲۲ mL } \cancel{KMnO_4} \times \frac{\text{۰۲۲۴۲ر۰ } \cancel{\text{mmol } KMnO_4}}{\cancel{\text{mL } KMnO_4}} \times \frac{\text{۵ } \cancel{\text{mmol Fe}}}{\text{۱ } \cancel{\text{mmol } KMnO_4}}$$

$$\times \frac{\text{۰۵۵۸۵ر۰ g Fe}}{\cancel{\text{mmol Fe}}} \times \frac{\text{۱}}{\text{نمونه ۸۰۴۰ر۰ g}} \times \text{۱۰۰٪} = \text{۳۶ر۷۷٪ Fe}$$

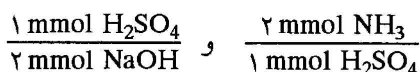
**مثال ۹ـ۹**

نمونهٔ ۴۷۵۵ر۰ گرمی حاوی $(NH_4)_2C_2O_4$ و مواد بی‌اثر در آب حل و با KOH به‌شدت قلیایی

شد که $NH_4^+$ را به $NH_3$ تبدیل کرد. $NH_3$ آزادشده به درون دقیقاً ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۳۵ M $H_2SO_4$ تقطیر شد. اضافی $H_2SO_4$ با ۱۱٫۱۳ mL از ۰٫۱۲۱۴ M NaOH تیتراسیون معکوس شد.

(الف) ٪N (۱۴٫۰۰۷ g/mol) و (ب) ٪ $(NH_4)_2C_2O_4$ (۱۲۴٫۱۰ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

(الف) $H_2SO_4$ هم با $NH_3$ و هم با NaOH واکنش می‌دهد و دو نسبت استوکیومتری می‌توان به دست آورد که عبارت‌اند از:



$$\frac{\text{۲ mmol } NH_3}{\text{۱ mmol } H_2SO_4} \quad \text{و} \quad \frac{\text{۱ mmol } H_2SO_4}{\text{۲ mmol NaOH}}$$

$$\text{مقدار کل } H_2SO_4 = \text{۵۰٫۰۰} \cancel{\text{mL } H_2SO_4} \times \text{۰٫۰۵۰۳۵} \frac{\text{mmol } H_2SO_4}{\cancel{\text{mL } H_2SO_4}}$$
$$= \text{۲٫۵۱۷۵ mmol } H_2SO_4$$

مقدار $H_2SO_4$ مصرف‌شده توسط NaOH در تیتراسیون معکوس به صورت زیر است

$$\text{مقدار } H_2SO_4 = (\text{۱۱٫۱۳} \times \text{۰٫۱۲۱۴}) \cancel{\text{mmol NaOH}} \times \frac{\text{۱ mmol } H_2SO_4}{\text{۲} \cancel{\text{mmol NaOH}}}$$
$$= \text{۰٫۶۷۵۶ mmol } H_2SO_4$$

لذا مقدار $H_2SO_4$ که با $NH_3$ واکنش می‌دهد به صورت زیر است

$$\text{مقدار } H_2SO_4 = (\text{۲٫۵۱۷۵} - \text{۰٫۶۷۵۶}) \text{ mmol } H_2SO_4 = \text{۱٫۸۴۱۹ mmol } H_2SO_4$$

مقدار N که برابر با تعداد میلی‌مولهای $NH_3$ است خواهد بود

$$\text{مقدار N} = \text{تعداد میلی‌مول } NH_3 = \text{۱٫۸۴۱۹} \cancel{\text{mmol } H_2SO_4} \times \frac{\text{۲ mmol N}}{\text{۱} \cancel{\text{mmol } H_2SO_4}}$$
$$= \text{۳٫۶۸۳۸ mmol N}$$

$$\text{درصد N} = \frac{\text{۳٫۶۸۳۸} \cancel{\text{mmol N}} \times \text{۰٫۰۱۴۰۰۷ g N/}\cancel{\text{mmol N}}}{\text{۰٫۴۷۵۵ g نمونه}} \times \text{۱۰۰٪}$$
$$= \text{۱۰٫۸۵٪}$$

(ب) از آنجا که هر میلی‌مول $(NH_4)_2C_2O_4$، ۲ میلی‌مول $NH_3$ تولید می‌کند که با ۱ میلی‌مول $H_2SO_4$ واکنش می‌دهد،

$$\text{نسبت استوکیومتری} = \frac{\text{۱ mmol } (NH_4)_2C_2O_4}{\text{۱ mmol } H_2SO_4}$$

$$(NH_4)_2C_2O_4 \text{ مقدار} = \text{۱ر۸۴۱۹ mmol } \cancel{H_2SO_4} \times \frac{\text{۱ mmol } (NH_4)_2C_2O_4}{\text{۱ mmol } \cancel{H_2SO_4}}$$

$$(NH_4)_2C_2O_4 \text{ جرم} = \text{۱ر۸۱۴۱۹ mmol } \cancel{(NH_4)_2C_2O_4} \times \frac{\text{۰ر۱۲۴۱۰ g } (NH_4)_2C_2O_4}{\text{mmol } \cancel{(NH_4)_2C_2O_4}}$$
$$= \text{۰ر۲۲۸۵۸ g}$$

$$(NH_4)_2C_2O_4 \text{ درصد} = \frac{\text{۰ر۲۲۸۵۸ g } (NH_4)_2C_2O_4}{\text{۰ر۴۷۵۵ g نمونه}} \times \text{۱۰۰٪} = \text{۴۸ر۰۷٪}$$

**نکتهٔ ۹ـ۳**

**گردکردن جواب در مثال ۹ـ۸**

باید توجه کنید که داده‌های ورودی برای مثال ۹ـ۸ همگی چهار یا بیشتر رقم بامعنی دارند، ولی جواب را به سه رقم گرد کردیم. چرا؟

**همانند صفحهٔ ۱۱۳ عمل می‌کنیم و تصمیم گردکردن را با یک جفت محاسبهٔ سریع در** ذهن خود انجام می‌دهیم. فرض می‌کنیم که داده‌های ورودی عدم قطعیتی برابر ۱ قسمت در آخرین رقم بامعنی دارند. لذا بزرگترین خطای نسبی مربوط به مولاریتهٔ واکنشگر خواهد بود. در اینجا، عدم قطعیت نسبی ۱۱۴۴ر۰/۱ ۰۰۰ر۰ است. ولی در واقع نیازی نداریم که خطا را با این صحّت بدانیم، و به‌سادگی می‌توانیم عدم قطعیت را حدود ۱ قسمت در ۱۰۰۰ به‌دست آوریم (در مقایسه با ۱ قسمت در ۲۰۰۰ برای حجم و ۱ قسمت در ۳۷۰۰ برای جرم). سپس فرض می‌کنیم که عدم قطعیت نتیجهٔ محاسبه‌شده در حدود همان عدم قطعیت اندازه‌گیری با کمترین صحّت، یا ۱ قسمت در ۱۰۰۰ است. لذا عدم قطعیت مطلق نتیجهٔ نهایی برابر است با ٪۱ ۰ر۰ = ۰۰۶۵ر۰ = ۱/۱۰۰۰ × ٪۴۷۲ر۶ و دومین رقم سمت راست ممیز را گرد می‌کنیم. بنابراین می‌توان نوشت ٪۴۷ر۶.

باید این نوع سریع تصمیم گردکردن را هنگام انجام هر محاسبه‌ای تمرین کنید.

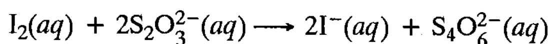
**مثال ۹ـ۱۰**

CO در ۲۰ر۳ L نمونه‌ای از گاز با عبور ید پنتوکسید گرم‌شده تا $\text{۱۵۰}\,^\circ C$، به $CO_2$ تبدیل شد.



$$I_2O_5(s) + 5CO(g) \longrightarrow 5CO_2(g) + I_2(g)$$

ید در این دما تقطیر و در یک ظرف جاذب حاوی ۸ر۲۵ mL از $\text{۰ر۰۱۱۰۱ M } Na_2S_2O_3$ جمع‌آوری شد:



$$I_2(aq) + 2S_2O_3^{2-}(aq) \longrightarrow 2I^-(aq) + S_4O_6^{2-}(aq)$$

$Na_2S_2O_3$ اضافی با ۲٫۱۶ mL از محلول $MI_2$ ۰٫۰۰۹۴۷ تیتراسیون معکوس شد. تعداد میلی‌گرمهای CO (۲۸٫۰۱ g/mol) در لیتر نمونه را محاسبه کنید.

براساس دو واکنش، نسبتهای استوکیومتری عبارت‌اند از:

$$\frac{\text{۵ mmol CO}}{\text{۱ mmol } I_2} \quad \text{و} \quad \frac{\text{۲ mmol } Na_2S_2O_3}{\text{۱ mmol } I_2}$$

از تقسیم نسبت دست چپ بر دست راست، نسبت مفید سومی به دست می‌آید:

$$\frac{\text{۵ mmol CO}}{\text{۲ mmol } Na_2S_2O_3}$$

این رابطه نشان می‌دهد که ۵ میلی‌مول CO برای محاسبهٔ ۲ میلی‌مول $Na_2S_2O_3$ به‌کار گرفته می‌شود. مقدار کل $Na_2S_2O_3$ به قرار زیر است

$$\text{مقدار } Na_2S_2O_3 = \text{۸٫۲۵} \cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3} \times \text{۰٫۰۱۱۰۱} \frac{\text{mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mL } Na_2S_2O_3}}$$

$$= \text{۰٫۰۹۰۸۳ mmol } Na_2S_2O_3$$

مقدار $Na_2S_2O_3$ مصرف‌شده در تیتراسیون معکوس چنین است

$$\text{مقدار } Na_2S_2O_3 = \text{۲٫۱۶} \cancel{\text{mL } I_2} \times \text{۰٫۰۰۹۴۷} \frac{\cancel{\text{mmol } I_2}}{\cancel{\text{mL } I_2}} \times \frac{\text{۲ mmol } Na_2S_2O_3}{\cancel{\text{mmol } I_2}}$$

$$= \text{۰٫۰۴۰۹۱ mmol } Na_2S_2O_3$$

سپس تعداد میلی‌مولهای CO را می‌توان با به‌کارگیری نسبت استوکیومتری سوم به دست آورد:

$$\text{مقدار CO} = (\text{۰٫۰۹۰۸۳} - \text{۰٫۰۴۰۹۱}) \cancel{\text{mmol } Na_2S_2O_3} \times \frac{\text{۵ mmol CO}}{\text{۲} \cancel{\text{mmol } Na_2S_2O_3}}$$

$$= \text{۰٫۱۲۴۸ mmol CO}$$

$$\text{جرم CO} = \text{۰٫۱۲۴۸} \cancel{\text{mmol CO}} \times \frac{\text{۲۸٫۰۱ mg CO}}{\cancel{\text{mmol CO}}} = \text{۳٫۴۹۵۶ mg}$$

$$\frac{\text{جرم CO}}{\text{حجم نمونه}} = \frac{\text{۳٫۴۹۵۶ mg CO}}{\text{۲۰٫۳ L نمونه}} = \text{۰٫۱۷۲} \frac{\text{mg CO}}{\text{L}}$$

## ۹ د. منحنی تیتراسیون در روشهای تیترسنجی

به طوری که در بخش ۹ الف ـ ۲ مشاهده شد، نقطهٔ پایانی یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده است که در نزدیکی نقطهٔ هم‌ارزی یک تیتراسیون روی می‌دهد. متداولترین دو نقطهٔ پایانی به‌کاررفته عبارت‌اند از (۱) تغییرات در رنگ مربوط به واکنشگر، آنالیت، یا شناساگر، و (۲) تغییری در پتانسیل الکترودی که به غلظت واکنشگر یا آنالیت جواب می‌دهد.

---

**منحنی تیتراسیون نموداری از یک متغیر وابسته به غلظت به‌صورت تابعی از حجم واکنشگر است.**

**محور عمودی در یک تیتراسیون S شکل، تابع ـp آنالیت یا واکنشگر، یا اینکه پتانسیل یک الکترود حساس به آنالیت یا واکنشگر است.**

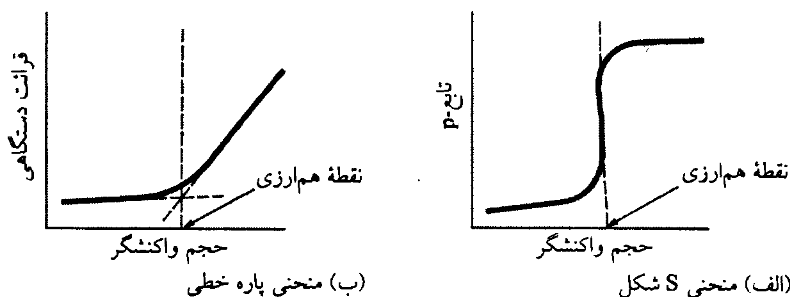
**محور عمودی برای یک منحنی تیتراسیون پاره خطی، یک علامت دستگاهی است که متناسب با غلظت آنالیت یا واکنشگر است.**

---

برای کمک به درک اساس نظری نقطهٔ پایانی و منابع خطاهای تیتراسیون، یک منحنی تیتراسیون برای سیستم تحت بررسی رسم می‌کنیم. منحنی تیتراسیون متشکل است از نموداری از حجم واکنشگر در محور طولها و تابعی از غلظت آنالیت یا واکنشگر در محور عرضها.

### ۹ د ـ ۱. انواع منحنیهای تیتراسیون

با دو نوع کلی منحنی تیتراسیون (و لذا دو نوع کلی نقطهٔ پایانی) در روشهای تیترسنجی سر و کار داریم. در نوع اول که منحنی *S شکل* نامیده می‌شود، مشاهدات مهم به یک ناحیهٔ کوچک (نوعاً ۰٫۱ ± تا ۰٫۵mL ±) حول نقطهٔ هم‌ارزی محدود می‌شود. منحنی S شکل که در آن تابع ـ p آنالیت (یاگاهی واکنشگر) به صورت تابعی از حجم واکنشگر رسم می‌شود، در شکل ۹ ـ ۱ الف نشان داده شده است. در نوع دوم که منحنی *پاره خطی* نامیده می‌شود، اندازه‌گیریها در هر دو طرف، ولی کاملاً دور از نقطهٔ هم‌ارزی، انجام می‌شود. اندازه‌گیری در نزدیکی نقطهٔ هم‌ارزی انجام نمی‌شود. در این نوع منحنی، محور عمودی یک قرائت دستگاهی است که مستقیماً متناسب با غلظت آنالیت یا واکنشگر است. یک منحنی پاره‌خطی در شکل ۹ـ۱ ب آمده است. نوع S شکل برای تیتراسیونهایی ترجیح داده می‌شود که تنها با وجود اضافی قابل توجهی از واکنشگر یا آنالیت کامل می‌شوند.




**شکل ۹-۱.** دو نوع منحنی تیتراسیون

در این فصل و چند فصل بعدی، تنها منحنیهای تیتراسیون S شکل را بررسی می‌کنیم. منحنیهای پاره‌خطی را در بخش ۲۲ ب - ۳ بررسی می‌کنیم.

## ۹ د - ۲. تغییرات غلظت طی تیتراسیون

نقطهٔ هم‌ارزی در یک تیتراسیون به وسیلهٔ تغییرات عمده در غلظتهای نسبی واکنشگر و آنالیت مشخص می‌شود. این پدیده در جدول ۹-۱ نشان داده شده است. داده‌های ستون دوم جدول، تغییرات در غلظت یون هیدرونیوم را در تیتراسیون ۵۰ر۰۰ mL از محلول ۱۰۰۰ر۰ M هیدروکلریک اسید با محلول سدیم هیدروکسید ۱۰۰۰ر۰ M نشان می‌دهد. واکنش خنثی‌شدن با معادلهٔ زیر نشان داده می‌شود



$$H_3O^+ + OH^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad (۹-۵)$$

---

**در شروع تیتراسیون تشریح‌شده در جدول ۹-۱، حدود ۴۱ mL از واکنشگر باعث کاهش ده برابری در غلظت A می‌شود: تنها ۰۰۱ر۰ mL لازم است تا باعث همین تغییر در نقطهٔ هم‌ارزی شود.**

---

جهت تأکید بر تغییرات در غلظت نسبی که در ناحیهٔ هم‌ارزی رخ می‌دهد، نموهای حجم محاسبه‌شده نموهایی‌اند که باعث کاهشهای ده‌برابری در غلظت $H_3O^+$ (یا کاهشهای ده برابری در غلظت یون هیدروکسید) می‌شوند. لذا، در ستون سوم مشاهده می‌کنیم که افزایش ۹۱ر۴۰ mL باز لازم است تا غلظت یون هیدرونیوم را با یک واحد بزرگی از ۱۰۰ر۰ M به ۰۱۰۰ر۰ M کاهش دهد. افزایش تنها ۱۱ر۸ mL لازم است تا غلظت را با ضریب دیگری از ۱۰ به ۰۰۱۰۰ر۰ M کاهش دهد؛ ۸۹ر۰ mL باعث بازکاهش ده برابر دیگر می‌شود. به همین نحو،

جدول ۹ـ۱ تغییرات غلظت طی تیتراسیون ۰۰ر۵۰ mL از ۱۰۰۰ر۰ M HCl

| حجم M ۱۰۰ر۰، NaOH mL | $[H_3O^+]$ mol/L | حجم NaOH تا باعث یک کاهش ده برابر در $[H_3O^+]$ شود، mL | pH | pOH |
|---|---|---|---|---|
| ۰۰ر۰ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۱}$ | | ۰۰ر۱ | ۰۰ر۱۳ |
| ۹۱ر۴۰ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ | ۹۱ر۴۰ | ۰۰ر۲ | ۰۰ر۱۲ |
| ۰۱ر۴۹ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ | ۱۱ر۸ | ۰۰ر۳ | ۰۰ر۱۱ |
| ۹۰ر۴۹ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ | ۸۹ر۰ | ۰۰ر۴ | ۰۰ر۱۰ |
| ۹۹ر۴۹ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰۹ر۰ | ۰۰ر۵ | ۰۰ر۹ |
| ۹۹۹ر۴۹ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۶}$ | ۰۰۹ر۰ | ۰۰ر۶ | ۰۰ر۸ |
| ۰۰ر۵۰ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۷}$ | ۰۰۱ر۰ | ۰۰ر۷ | ۰۰ر۷ |
| ۰۰۱ر۵۰ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۸}$ | ۰۰۱ر۰ | ۰۰ر۸ | ۰۰ر۶ |
| ۰۱ر۵۰ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۹}$ | ۰۰۹ر۰ | ۰۰ر۹ | ۰۰ر۵ |
| ۱۰ر۵۰ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۱۰}$ | ۰۹ر۰ | ۰۰ر۱۰ | ۰۰ر۴ |
| ۰۱ر۵۱ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۱۱}$ | ۹۱ر۰ | ۰۰ر۱۱ | ۰۰ر۳ |
| ۱۱ر۶۱ | $۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۱۲}$ | ۱۰ر۱۰ | ۰۰ر۱۲ | ۰۰ر۲ |

افزایشهای در غلظت یون هیدروکسید در زمانهای یکسانی رخ می‌دهد. بنابراین، آشکارسازی نقطهٔ پایانی براساس این تغییر بزرگ در غلظت نسبی آنالیت (یا واکنشگر) که در نقطهٔ هم‌ارزی هر نوعی از تیتراسیون رخ می‌دهد، استوار است.

**نکتهٔ ۹ـ۴**

چگونه حجمهای NaOH نشان داده شده در ستون اول جدول ۹ـ۱ را محاسبه می‌کنیم؟

تا رسیدن به نقطهٔ هم‌ارزی، $[H_3O^+]$ برابر با غلظت مولار HCl واکنش نکرده ($c_{HCl}$) است. غلظت HCl برابر است با تعداد میلی‌مولهای HCl ‏(۰۰ر۵۰ × ۱۰۰۰ر۰) منهای تعداد میلی‌مولهای NaOH اضافه‌شده ($V_{NaOH}$ × ۱۰۰۰ر۰)، تقسیم بر حجم کل محلول. یعنی،

$$c_{HCl} = [H_3O^+] = \frac{(۵۰٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰ - V_{NaOH} \times ۰٫۱۰۰۰)\ \text{mmol HCl}}{(۵۰٫۰۰ + V_{NaOH})\ \text{میلی‌لیتر محلول}}$$

که در آن $V_{NaOH}$ حجم ۱۰۰۰ر۰ M NaOH اضافه شده است. این معادله به صورت زیر ساده می‌شود:

$$۵۰٫۰۰ [H_3O^+] + V_{NaOH} [H_3O^+] = ۵٫۰۰۰ - ۰٫۱۰۰۰ V_{NaOH}$$

جمع‌کردن عبارتهای حاوی $V_{NaOH}$ می‌دهد

$$V_{NaOH} (۰٫۱۰۰۰ + [H_3O^+]) = ۵٫۰۰۰ - ۵۰٫۰۰ [H_3O^+]$$

یا

$$V_{NaOH} = \frac{۵٫۰۰۰ - ۵۰٫۰۰ [H_3O^+]}{۰٫۱۰۰۰ + [H_3O^+]}$$

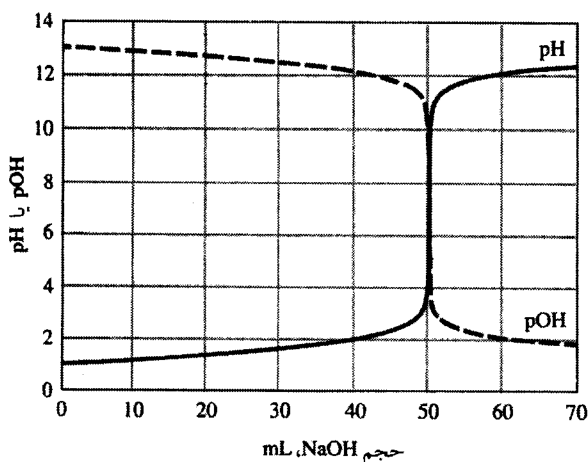
لذا برای به‌دست آوردن $[H_3O^+] = ۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۲}$ خواهیم داشت:

$$V_{NaOH} = \frac{۵٫۰۰۰ - ۵۰٫۰۰ \times ۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۲}}{۰٫۱۰۰۰ + ۱٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۲}} = ۴۰٫۹۱ \text{ mL}$$

**تکلیف:** با استفاده از همین استدلال نشان دهید که بعد از نقطهٔ هم‌ارزی

$$V_{NaOH} = \frac{۵۰٫۰۰ [OH^-] + ۵٫۰۰۰}{۰٫۱۰۰۰ - [OH^-]}$$

تغییرات زیاد غلظت نسبی که در ناحیهٔ هم‌ارزی شیمیایی رخ می‌دهد با رسم لگاریتم منفی غلظت آنالیت یا واکنشگر (تابع ـ p) در برابر حجم واکنشگر که در شکل ۹ـ۲ انجام شده است، نشان داده می‌شود. داده‌های برای این نمودار در ستون چهارم جدول ۹ـ۱ آمده است. منحنیهای تیتراسیون برای واکنشهای شامل تشکیل کمپلکس، رسوبی و اکسایش/کاهش همگی تغییر تیز




**شکل ۹ـ۲.** منحنی تیتراسیون از داده‌های جدول ۹ـ۱

یکسانی در تابع p ـ که در شکل ۹ـ۲ در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی نشان داده شده است، نشان می‌دهند. منحنیهای تیتراسیون خواص لازم یک شناساگر را مشخص می‌کنند و امکان برآورد خطای مربوط به روشهای تیتراسیون را میسر می‌سازند.

## ۹ هـ. سؤالات و مسائل

۹ـ۱. دو معادله همراه با دو ضریب استوکیومتری بنویسید که اساس محاسبات تیترسنجی حجمی را تشکیل دهند.

۹ـ۲. موارد زیر را تعریف کنید:

*(الف) میلی‌مول

(ب) تیتراسیون

*(ج) ضریب استوکیومتری

(د) خطای تیتراسیون

۹ـ۳. بین موارد زیر تمایز بگذارید:

*(الف) نقطهٔ هم‌ارزی و نقطهٔ پایانی یک تیتراسیون

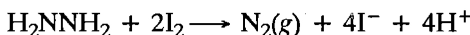
(ب) چگالی و گرانی ویژهٔ یک محلول

*(ج) استاندارد اولیه و استاندارد ثانویه

*۹ـ۴. به طور خلاصه توضیح دهید که چرا میلی‌گرمهای یک جسم حل‌شده در لیتر و قسمتها در میلیون را می‌توان به طور متقابل برای تشریح غلظت یک محلول آبی رقیق به‌کار برد.

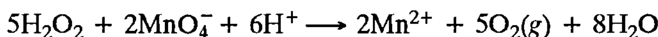
۹ـ۵. محاسبات تجزیهٔ حجم‌سنجی معمولاً شامل تبدیل مقدار تیترکنندهٔ مصرف‌شده به یک کمّیت هم‌ارز شیمیایی آنالیت از طریق استفاده از یک ضریب استوکیومتری است. با استفاده از فرمولهای شیمیایی (بدون نیاز به محاسبات) این ضریب را برای محاسبهٔ درصد موارد زیر بیان کنید:

*(الف) هیدرازین در سوخت موشک که به وسیلهٔ تیتراسیون با ید استاندارد تعیین می‌شود. واکنش چنین است:



$$H_2NNH_2 + 2I_2 \longrightarrow N_2(g) + 4I^- + 4H^+$$

(ب) هیدروژن پروکسید در یک مادهٔ آرایشی که به وسیلهٔ تیتراسیون با پرمنگنات استاندارد تعیین می‌شود. واکنش چنین است:

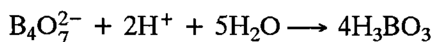


$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 5O_2(g) + 8H_2O$$

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

*(ج) بور در نمونهٔ بورات، $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ که به وسیلهٔ تیتراسیون با اسید استاندارد تعیین می‌شود. واکنش چنین است:



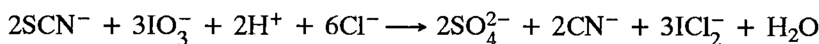
$$B_4O_7^{2-} + 2H^+ + 5H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

(د) گوگرد در افشانهٔ کشاورزی که با اضافی نامعلومی از سیانید به تیوسیانات تبدیل شده است:



$$S(s) + CN^- \longrightarrow SCN^-$$

بعد از حذف اضافی سیانید، تیوسیانات با محلول استاندارد پتاسیم یدات در HCl قوی تیتر شد. واکنش چنین است.



$$2SCN^- + 3IO_3^- + 2H^+ + 6Cl^- \longrightarrow 2SO_4^{2-} + 2CN^- + 3ICl_2^- + H_2O$$

*۹ـ۶. غلظت مولار محلولی را که ٪۵۰٫۰ نسبت به NaOH (w/w) و گرانی ویژهٔ آن ۱٫۵۲ است، محاسبه کنید.

۹ـ۷. غلظت مولار محلول ٪۲۰٫۰ (w/w) KCl را که گرانی ویژهٔ آن ۱٫۱۳ است محاسبه کنید.

۹ـ۸. غلظت تجزیه‌ای مولار حل‌شده را در هر یک از محلولهای آبی زیر محاسبه کنید:

*(الف) ٪۱۱٫۰۰ (w/w) نسبت به $NH_3$ و چگالی آن ۰٫۹۵۳۸ است.

(ب) ٪۱۸٫۰۰ (w/w) نسبت به KBr و چگالی آن ۱٫۱۴۹ است.

* (ج) ٪۲۸٫۰۰ (w/w) نسبت به اتیلن‌گلیکول (۶۲٫۰۷ g/mol) و چگالی آن ۱٫۰۳۵۰ است.

(د) ٪۱۵٫۰۰ (w/w) نسبت به ساکاروز (۳۴۲٫۵ g/mol) و چگالی آن ۱٫۰۵۹۲ است.

*۹ـ۹. چگونه محلولهای زیر را تهیه می‌کنید:

(الف) ۵۰۰ mL از ٪۱۶٫۰ (w/v) اتانول آبی (۴۶٫۱ g/mol)؟

(ب) ۵۰۰ mL از ٪۱۶٫۰ (v/v) اتانول آبی؟

(ج) ۵۰۰ g از ٪۱۶ (w/w) اتانول آبی؟

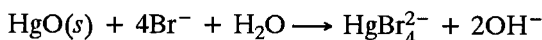
۹ـ۱۰. تهیهٔ محلولهای زیر را شرح دهید:

(الف) ۲۵۰ mL از ٪۲۰٫۰ (w/v) استون آبی (۵۸٫۰۵ g/mol)

(ب) ۲۵۰ mL از ٪۲۰٫۰ (v/v) استون آبی

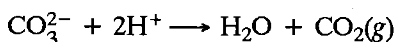
(ج) ۲۵۰ mL از ٪۲۰٫۰ (w/w) استون آبی

*۹ـ۱۱. محلولی از $HClO_4$ با حل‌کردن ۰٫۳۷۴۵ g از HgO با خلوص استاندارد اولیه در محلولی از KBr استاندارد شد:



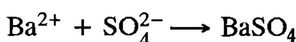
$OH^-$ آزادشده با ۳۷٫۷۹ mL اسید خنثی شد. مولاریتهٔ $HClO_4$ را محاسبه کنید.

۹ـ۱۲. نمونهٔ ۰٫۳۳۶۷ گرمی از $Na_2CO_3$ با خلوص استاندارد اولیه به ۲۸٫۶۶ mL محلول $H_2SO_4$ برای رسیدن به نقطهٔ پایانی در واکنش زیر نیاز داشت:



مولاریتهٔ $H_2SO_4$ چیست؟

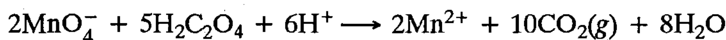
*۹ـ۱۳. نمونهٔ ۰٫۳۳۹۶ گرمی که عیار $Na_2SO_4$ آن ۹۶٫۴٪ بود، ۳۷٫۷۰ mL محلول باریم‌کلرید مصرف کرد. واکنش چنین است:



مولاریتهٔ تجزیه‌ای $BaCL_2$ را در محلول محاسبه کنید.

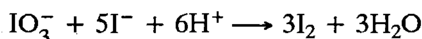
*۹ـ۱۴. نمونهٔ ۰٫۴۷۹۳ گرمی از $Na_2CO_3$ استاندارد اولیه با ۴۰٫۰۰ mL پرکلریک‌اسید رقیق مورد عمل قرار گرفت. محلول برای خارج‌ساختن $CO_2$ جوشانده و $HClO_4$ اضافی با ۸٫۷۰ mL از NaOH رقیق تیتراسیون معکوس شد. در آزمایش جداگانه‌ای، مشخص شد که ۲۷٫۴۳ mL از $HClO_4$، ۲۵٫۰۰ mL از NaOH را خنثی کرد. مولاریتهٔ $HClO_4$ و NaOH را محاسبه کنید.

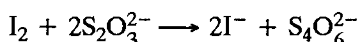
۹ـ۱۵. تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۲۵۱ M $Na_2C_2O_4$ به ۳۸٫۷۱ mL محلول پتاسیم پرمنگنات نیاز داشت:



مولاریتهٔ محلول $KMnO_4$ را محاسبه کنید.

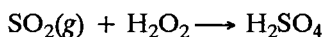
*۹ـ۱۶. تیتراسیون $I_2$ تولیدشده از ۰٫۱۲۳۸ g $KIO_3$ استاندارد اولیه به ۴۱٫۲۷ mL سدیم‌تیوسولفات نیاز داشت:





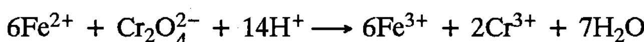
غلظت $Na_2S_2O_3$ را محاسبه کنید.

*۹ـ۱۷. نمونهٔ ۴٫۴۷۶ گرمی از نفت تولید شده در یک کورهٔ لوله‌ای سوزانده و $SO_2$ تولیدشده در ۳٪ $H_2O_2$ جمع‌آوری شد. واکنش چنین است:



$25.00\ mL$ از $0.0923\ M\ NaOH$ بـه درون مـحلول $H_2SO_4$ وارد و سـپس بـاز اضافی با $13.33\ mL$ از $0.1007\ M\ HCl$ تـیتراسـیون مـعکوس شـد. قسـمت در میلیون گوگرد در نمونه را محاسبه کنید.

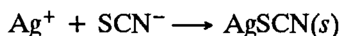
*۹ـ۱۸. نـمونهٔ $100.0$ مـیلی‌لیتری از آب چشـمه بـرای تـبدیل هـر گـونه آهـن مـوجود بـه $Fe^{2+}$ مورد عمل قرار گـرفت. افـزایش $25.00\ mL$ از $0.002107\ M\ K_2Cr_2O_7$ بـه واکنش زیر منجر شد:



$$6Fe^{2+} + Cr_2O_4^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$K_2Cr_2O_7$ اضافی با $7.47\ mL$ از محلول $0.00979\ M\ Fe^{2+}$ تـیتراسـیون مـعکوس شد. قسمت درمیلیون آهن در نمونه را محاسبه کنید.

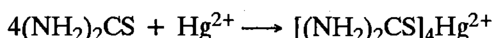
۹ـ۱۹. آرسـنیک در نـمونهٔ $1.223$ گـرمی یک آفت‌کش بـا عـمل مـناسبی بـه $H_3AsO_4$ تبدیل شد. سپس اسید خنثی گردید و دقـیقاً $40.00\ mL$ از $0.07891\ M\ AgNO_3$ اضافه شد تا آرسنیک را به طور کمّی به صورت $Ag_3AsO_4$ رسوب دهد. $Ag^+$ اضافی در مـحلول زیـر صـافی و مـحلول شسـتشوی حـاصل از رسـوب بـا $11.27\ mL$ از $0.1000\ M\ KSCN$ تیتر شد؛ واکنش به صورت زیر است:



$$Ag^+ + SCN^- \longrightarrow AgSCN(s)$$

درصد $As_2O_3$ در نمونه را محاسبه کنید.

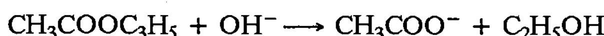
*۹ـ۲۰. تـیواوره در $1.455\ g$ نـمونه‌ای از مـادهٔ آلی بـه درون مـحلولی رقـیق از $H_2SO_4$ استخراج و با $37.31\ mL$ از $0.009372\ M\ Hg^{2+}$ از طریق واکنش زیر تیتر شد



$$4(NH_2)_2CS + Hg^{2+} \longrightarrow [(NH_2)_2CS]_4Hg^{2+}$$

درصد $(NH_2)_2CS$ $(76.12\ g/mol)$ در نمونه را محاسبه کنید.

۹ـ۲۱. غلظت اتیل‌استات در یک محلول الکلی با رقـیق‌کردن $10.00\ mL$ نـمونه بـه دقـیقاً $100\ mL$ تـعیین شـد. $20.00\ mL$ از مـحلول رقـیق بـا $40.00\ mL$ از $0.04672\ M\ KOH$ بازروانی شد:



$$CH_3COOC_3H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$$

بعد از سردکردن، $OH^-$ اضـافی بـا $3.41\ mL$ از $0.05042\ M\ H_2SO_4$ تـیتراسـیون معکوس شد. تعداد گرمهای اتیل‌استات $(88.11\ g/mol)$ را در $100\ mL$ نمونهٔ اولیه محاسبه کنید.

*۹ـ۲۲. محلولی از $Ba(OH)_2$ در برابر $0.1016\ g$ از بنزوییک اسید با خلوص استاندارد اولیه،

$C_6H_5COOH$، (۱۲۲٫۱۲ g/mol) استاندارد شد. نقطهٔ پایانی بعد از افزایش ۴۴٫۴۲ mL باز مشاهده شد.

(الف) مولاریتهٔ باز را محاسبه کنید.

(ب) در صورتی‌که انحراف استاندارد برای توزین ۰٫۲ mg ± و برای اندازه‌گیری حجم ۰٫۰۳ mL ± باشد، انحراف استاندارد مولاریته را محاسبه کنید.

(ج) با فرض خطایی برابر ۰٫۳ mg − در توزین، خطای مطلق و خطای سیستماتیک نسبی در مولاریته را محاسبه کنید.

۹-۲۳. محلول ۰٫۱۴۷۵ M از $Ba(OH)_2$ برای تیترکردن استیک اسید (۶۰٫۰۵ g/mol) در یک محلول آبی رقیق به‌کار برده شد. نتایج زیر به دست آمد.

| نمونه | حجم نمونه، mL | حجم $Ba(OH)_2$، mL |
|---|---|---|
| ۱ | ۵۰٫۰۰ | ۴۳٫۱۷ |
| ۲ | ۴۹٫۵۰ | ۴۲٫۶۸ |
| ۳ | ۲۵٫۰۰ | ۲۱٫۴۷ |
| ۴ | ۵۰٫۰۰ | ۴۳٫۳۳ |

(الف) میانگین درصد (w/v) استیک اسید در نمونه را محاسبه کنید.

(ب) انحراف استاندارد برای نتایج را محاسبه کنید.

(ج) فاصلهٔ اطمینان ۹۰٪ برای میانگین را محاسبه کنید.

(د) در درجهٔ اطمینان ۹۰٪، آیا هیچ‌یک از نتایج را می‌توان دور انداخت؟

(هـ) فرض کنید بورت به‌کار رفته برای اندازه‌گیری استیک اسید یک خطای سیستماتیک برابر ۰٫۰۵ mL − در تمام حجمهای تحویل داده شده داشته باشد، خطای سیستماتیک در نتیجهٔ میانگین را محاسبه کنید.

# ۱۰

# نظریهٔ تیتراسیونهای خنثی‌سازی

محلولهای استاندارد اسیدهای قوی و بازهای قوی را به طور گسترده‌ای برای تعیین آنالیتهایی که خود اسید یا بازند یا آنالیتهایی که می‌توانند با اعمال شیمیایی به چنین گونه‌هایی تبدیل شوند، به‌کار می‌برند. در این فصل با جنبه‌های نظری تیتراسیونهای با این گونه واکنشگرها سر و کار داریم.

## ۱۰ الف . محلولها و شناساگرها برای تیتراسیونهای اسید / باز

قبل از اینکه نشان دهیم چگونه منحنیهای تیتراسیون اسید / باز به‌دست می‌آیند و به‌کار برده می‌شوند، انواع محلولهای استاندارد و شناساگرهایی را که معمولاً برای تیتراسیونهای خنثی‌شدن به‌کار می‌برند شرح می‌دهیم.

### ۱۰ الف ـ ۱. محلولهای استاندارد

محلولهای استاندارد به‌کار رفته در تیتراسیونهای خنثی‌شدن اسیدها یا بازهای قوی‌اند، زیرا این اجسام، در مقایسه با اجسام مشابهٔ ضعیفتر خود، به طور کاملتر با آنالیت واکنش می‌دهند و بنابراین، نقاط پایانی تیزتری به‌دست می‌دهند. محلولهای استاندارد اسید با رقیق‌کردن اسیدهای غلیظ هیدروکلریک، پرکلریک و سولفوریک تهیه می‌شوند. نیتریک اسید به‌ندرت به‌کار برده می‌شود، زیرا خواص اکسندگی آن عامل بالقوه‌ای برای واکنشهای جانبی ناخواسته است. باید متذکر شد که پرکلریک‌اسید و سولفوریک‌اسید غلیظ و داغ نیز عوامل بالقوه اکسنده و بنابراین خطر آفرین‌اند. با وجود این، خوشبختانه محلولهای رقیق سرد این واکنشگرها نسبتاً بی‌خطرند و می‌توان آنها را در آزمایشگاه تجزیه بدون هرگونه احتیاط خاصی بجز محافظت از چشم به‌کار برد.

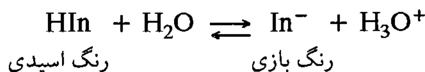
محلول بازهای استاندارد معمولاً از سدیم هیدروکسید، پتاسیم هیدروکسید و گاهی باریم هیدروکسید جامد تهیه می‌شود. به خاطر داشته باشید که هنگام دستکاری محلولهای رقیق این واکنشگرها، همیشه باید از محافظ چشم استفاده کنید.

## ۱۰ الف ـ ۲. شناساگرهای اسید / باز

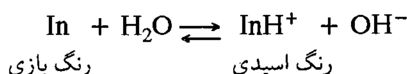
بسیاری از اجسام، هم طبیعی و هم مصنوعی، رنگهایی نشان می‌دهند که به pH محلولی که در آن حل شده‌اند بستگی دارد. بسیاری از این اجسام، که برای قرنها جهت نشان‌دادن قدرت اسیدی، و بازی آب به‌کار برده شده‌اند، هنوز کاربردهای روزمره‌ای به‌عنوان شناساگر اسید/باز دارند.

**فهرستی از شناساگرهای متداول اسید/باز و رنگ آنها در قسمت درونی جلد این کتاب آمده است.**

شناساگر اسید/باز یک اسید آلی ضعیف یا باز آلی ضعیف است که رنگ و شکل تفکیک‌نشدهٔ آن با شکل باز مزدوج آن یا شکل اسید مزدوج آن متفاوت است. مثلاً، رفتار یک شناساگر نوع اسیدی، HIn، با تعادل زیر توصیف می‌شود




در اینجا، تغییرات ساختار درونی با تفکیک همراه‌اند و باعث تغییر رنگ می‌شوند (شکل ۱۰-۱). تعادل برای یک شناساگر نوع بازی، In، به صورت زیر است

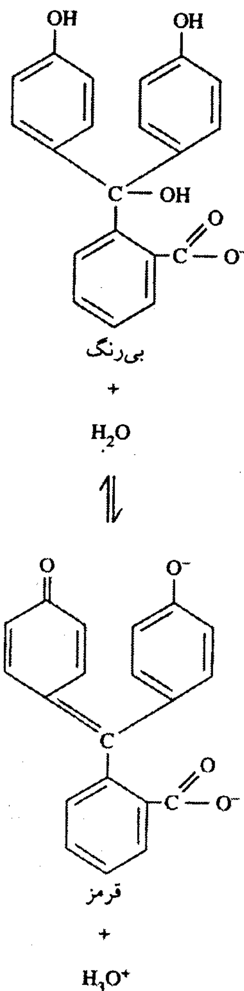



**مادهٔ رنگی موجود در کلم‌قرمز یک مثال عالی از شناساگر اسید/باز است.**

در بندهایی که در زیر می‌آید، بحث خود را روی رفتار شناساگرهای نوع اسیدی متمرکز می‌کنیم. با وجود این، بحث را به‌سادگی می‌توان برای شناساگرهای نوع بازی نیز به‌کار برد.

رابطهٔ ثابت تعادل برای تفکیک شناساگر نوع اسیدی شکل زیر را به خود می‌گیرید

$$K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} \qquad (۱۰\text{-}۱)$$




**شکل ۱۰ـ۱.** تغییر رنگ فنول‌فتالئین

با نوآرایی خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = K_a \frac{[HIn]}{[In^-]} \qquad (۱۰ـ۲)$$

بنابراین می‌بینیم که غلظت یون هیدرونیوم نسبت شکل اسیدی و باز مزدوج شناساگر را تعیین می‌کند.

چشم انسان به اختلاف رنگ در محلول حاوی مخلوطی از $In^-$ و HIn، به‌ویژه هنگامی‌که

نسبت $[In^-]/[HIn]$ بزرگتر از ۱۰ یا کوچکتر از حدود ۰٫۱ باشد، بسیار حساس نیست. در نتیجه، رنگ داده‌شده به یک محلول توسط یک شناساگر نوعی، تنها در محدودهٔ نسبت غلظتی تقریباً ۱۰ تا ۰٫۱؛ به طور متوسط از چشم بیننده سریع تغییر می‌کند. در نسبتهای بزرگتر یا کوچکتر، رنگ به چشم انسان اساساً ثابت به نظر می‌رسد و مستقل از نسبت است. بنابراین، می‌توان نوشت شناساگر HIn هنگامی رنگ اسیدی خالص خود را نشان می‌دهد که

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \geq \frac{۱۰}{۱}$$

و رنگ بازی خود را هنگامی نشان می‌دهد که

$$\frac{[HIn]}{[In^-]} \leq \frac{۱}{۱۰}$$

رنگ برای نسبتهای بین این دو مقدار متوسط به نظر می‌رسد. این نسبتها از شناساگر به شناساگر دیگر کاملاً متفاوت است. مضافاً، توانایی افرد در تمیزدادن بین رنگها متفاوت است و کوررنگی افراد یک حالت فرینه است.

در صورتی که دو نسبت غلظت در معادلهٔ ۱۰-۲ جایگزین شود، گسترهٔ غلظت یون هیدرونیوم لازم که باعث تغییر رنگ کامل شناساگر می‌شود، می‌توان ارزیابی کرد. بنابراین، برای رنگ اسیدی کامل،

$$[H_3O^+] \geq K_a \frac{۱۰}{۱}$$

و به همین نحو برای رنگ بازی کامل

$$[H_3O^+] \leq K_a \frac{۱}{۱۰}$$

برای به دست آوردن گسترهٔ شناساگر، از دو رابطه لگاریتم منفی می‌گیریم:

$$\text{گسترهٔ pH شناساگر} = -\log ۱۰ K_a \quad \text{تا} \quad -\log \frac{K_a}{۱۰}$$

$$= -۱ + pK_a \quad \text{تا} \quad -(-۱) + pK_a$$

$$\text{گسترهٔ pH شناساگر} = pK_a \pm ۱ \qquad (۳\text{-}۱۰)$$

**گسترهٔ تقریبی pH اکثر شناساگرها تقریباً ۱ ± $pK_a$ است.**

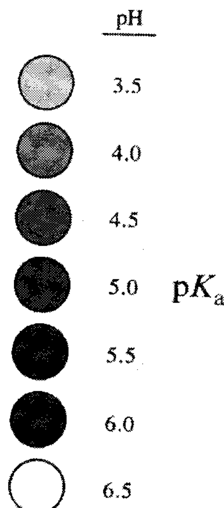
بنابراین، یک شناساگر با ثابت تفکیک $۱ \times ۱۰^{-۵}$ ($pK_a = ۵$) نوعاً هنگامی یک تغییر رنگ کامل نشان می‌دهد که pH محلولی که شناساگر در آن حل شده است از ۴ به ۶ تغییر کند (شکل ۱۰-۲ را ببینید). رابطهٔ مشابهی را به‌سادگی می‌توان برای یک شناساگر نوع بازی به‌دست آورد.

## متغیرهای مؤثر بر رفتار شناساگرها

گسترهٔ pH که در آن یک شناساگر تغییر رنگ می‌دهد به دما، قدرت یونی و وجود حلالهای آلی و ذرات کلوییدی بستگی دارد. برخی از این اثرها، به ویژه دو اثر آخری، می‌توانند باعث جابه‌جایی گسترهٔ تغییر رنگ با یک یا چند واحد pH شوند [۱].

## شناساگرهای متداول اسید/باز

فهرست شناساگرهای اسید/باز طولانی است و تعدادی از ساختارهای آلی را دربر می‌گیرد. شناساگر برای هر گسترهٔ pH مورد نظر در دسترس است. چند شناساگر متداول و خواص آنها در جدول ۱۰-۱ فهرست شده است. توجه کنید که گسترهٔ تغییر رنگ از ۱٫۱ تا ۲٫۲ تغییر می‌کند و میانگین تقریباً ۱٫۶ واحد است.




**شکل ۱۰-۲.** رنگ شناساگر به صورت تابعی از pH ($pK_a = ۵$)

## ۱۰ ب. منحنی تیتراسیون برای اسید قوی و باز قوی

یونهای هیدرونیوم موجود در یک محلول آبی از دو منبع به‌دست می‌آیند: (۱) واکنش اسید با آب و (۲) تفکیک آب. با وجود این، در تمام محلولها، بجز رقیقترین آنها، شرکت اسید قوی بسیار بیشتر از حلال است، بنابراین، برای محلولی از HCl با غلظتی بیشتر از $۱ \times ۱۰^{-۶}$ M، می‌توان نوشت

$$[H_3O^+] = c_{HCl} + [OH^-] \cong c_{HCl}$$

که در آن $OH^-$ نمایندهٔ شرکت یونهای هیدرونیوم حاصل از تفکیک آب است. رابطهٔ مشابهی را می‌توان برای یک محلول باز قوی مانند سدیم هیدروکسید به‌کار برد. یعنی،

$$[OH^-] = c_{NaOH} + [H_3O^+] \cong c_{NaOH}$$

---

**در محلولهای اسید قوی که غلیظتر از حدود $۱ \times ۱۰^{-۶}$ M هستند، می‌توان فرض کرد که غلظت تعادلی $[H_3O^+]$ برابر با غلظت تجزیه‌ای اسید است. همین امر دربارهٔ غلظت هیدروکسید در محلول بازهای قوی صادق است.**

---

### ۱۰ ب ـ ۱. تیتراسیون اسید قوی با باز قوی

جهت به دست‌آوردن منحنی تیتراسیون برای محلولی از اسید قوی با باز قوی، سه نوع محاسبه لازم است که هر یک مربوط به مرحلهٔ مشخصی در تیتراسیون است: (۱) بیش از نقطهٔ هم‌ارزی، (۲) در نقطهٔ هم‌ارزی و (۳) بعد از نقطهٔ هم‌ارزی. در مرحلهٔ پیش از نقطهٔ هم‌ارزی، غلظت آنالیت را از غلظت اولیهٔ اسید و داده‌های حجم‌سنجی محاسبه می‌کنیم. در نقطهٔ هم‌ارزی، غلظت یون هیدرونیوم و یون هیدروکسید برابر است و غلظت یون هیدرونیوم مستقیماً از ثابت حاصلضرب یونی آب به دست می‌آید. در مرحلهٔ بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، غلظت تجزیه‌ای باز اضافی محاسبه و غلظت یون هیدروکسید برابر این غلظت درنظر گرفته می‌شود. یک روش مناسب برای تبدیل غلظت هیدروکسید به pH، گرفتن لگاریتم منفی از دو طرف ثابت حاصلضرب یونی آب است. بنابراین،

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$-\log K_w = -\log [H_3O^+][OH^-] = -\log [H_3O^+] - \log[OH^-]$$

$$\boxed{pK_w = pH + pOH}$$

$$\boxed{-\log ۱۰^{-۱۴} = ۱۴٫۰۰ = pH + pOH}$$

**جدول ۱۰-۱ برخی از شناساگرهای مهم اسید/باز**

| نام متداول | گسترهٔ تغییر رنگ، pH | $pK_a$* | تغییر رنگ** | نوع شناساگر*** |
|---|---|---|---|---|
| آبی تیمول | ۱٫۲ – ۲٫۸ | §۱٫۶۵ | R-Y | ۱ |
| | ۸٫۰ – ۹٫۶ | §۸٫۹۰ | Y-B | |
| زرد متیل | ۲٫۹ – ۴٫۰ | | R-Y | ۲ |
| نارنجی متیل | ۳٫۱ – ۴٫۴ | §۳٫۴۶ | R-O | ۲ |
| سبز برموکرزول | ۳٫۸ – ۵٫۴ | §۴٫۶۶ | Y-B | ۱ |
| قرمز متیل | ۴٫۲ – ۶٫۳ | §۵٫۰۰ | R-Y | ۲ |
| ارغوانی برموکرزول | ۵٫۲ – ۶٫۸ | §۶٫۱۲ | Y-P | ۱ |
| آبی برموتیمول | ۶٫۲ – ۷٫۶ | §۷٫۱۰ | Y-B | ۱ |
| قرمز فنول | ۶٫۸ – ۸٫۴ | §۷٫۸۱ | Y-R | ۱ |
| ارغوانی کرزول | ۷٫۶ – ۹٫۲ | | Y-P | ۱ |
| فنول فتالئین | ۸٫۳ – ۱۰٫۰ | | C-R | ۱ |
| تیمول فتالئین | ۹٫۳ – ۱۰٫۵ | | C-B | ۱ |
| زرد آلیزارین | ۱۰ – ۱۲ | | C-Y | ۲ |

*در قدرت یونی ۰٫۱

**B = آبی؛ C = بی‌رنگ؛ O = نارنجی؛ P = ارغوانی؛ R = قرمز؛ Y= زرد

***(۱) نوع اسیدی: $HIn + H_2O \rightleftharpoons In^- + H_3O^+$

***(۲) نوع بازی: $In + H_2O \rightleftharpoons InH^+ + OH^-$

§برای واکنش $InH^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In$

---

**پیش از نقطهٔ هم‌ارزی، pH را از غلظت مولار اسید واکنش نکرده محاسبه می‌کنیم.**

**در نقطهٔ هم‌ارزی، محلول خنثی است و pH = ۷٫۰۰.**

**بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، ابتدا pOH و سپس pH را محاسبه می‌کنیم.**

**به خاطر داشته باشید $pH = pK_w - pOH = ۱۴٫۰۰ - pOH$.**

---

### مثال ۱۰-۱

یک منحنی تیتراسیون برای تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۰ M HCl با ۰٫۱۰۰۰ M NaOH به‌دست آورید.

### نقطهٔ آغازی

در آغاز، محلول $M$ ۰٫۰۵۰۰ نسبت به $H_3O^+$ است و

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log ۰٫۰۵۰۰ = ۱٫۳۰$$

### بعد از افزایش $mL$ ۱۰٫۰۰ واکنشگر

غلظت یون هیدرونیوم به علت هم واکنش با باز و هم رقّت کاهش می‌یابد. بنابراین، غلظت تجزیه‌ای HCl به صورت زیر است

$$c_{HCl} = \frac{\text{تعداد میلی‌مول HCl باقیمانده بعد از افزایش NaOH}}{\text{کل حجم محلول}}$$

$$= \frac{\text{تعداد میلی‌مول اولیهٔ HCl - تعداد میلی‌مول NaOH افزوده‌شده}}{\text{کل حجم محلول}}$$

$$= \frac{(۵۰٫۰۰\ mL \times ۰٫۰۵۰۰\ M) - (۱۰٫۰۰\ mL \times ۰٫۱۰۰۰\ M)}{۵۰٫۰۰\ mL + ۱۰٫۰۰\ mL}$$

$$= \frac{(۲٫۵۰۰\ mmol - ۱٫۰۰۰\ mmol)}{۶۰٫۰۰\ mL} = ۲٫۵۰۰ \times ۱۰^{-۲} M$$

$$[H_3O^+] = ۲٫۵۰ \times ۱۰^{-۲}$$

و

$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log ۲٫۵۰۰ \times ۱۰^{-۲} = ۱٫۶۰۲$$

نقاط اضافی مشخص‌کنندهٔ منحنی در ناحیهٔ پیش از نقطهٔ هم‌ارزی به همین طریق به دست می‌آید. نتایج چنین محاسباتی در ستون دوم جدول ۱۰-۲ آمده است.

### نقطهٔ هم‌ارزی

در نقطهٔ هم‌ارزی، HCl یا NaOH اضافی وجود ندارد، لذا غلظت یون هیدرونیوم و یون هیدروکسید باید برابر باشد. جایگزین این برابری در ثابت حاصلضرب یونی آب می‌دهد

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w} = \sqrt{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}} = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۷}$$

$$pH = -\log ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۷} = ۷٫۰۰$$

### بعد از افزایش $mL$ ۲۵٫۱۰ واکنشگر

حال محلول حاوی NaOH اضافی است و می‌توان نوشت

جدول ۱۰ـ۲ تغییرات در pH طی تیتراسیون اسید قوی با باز قوی

| حجم NaOH، mL | pH | |
|---|---|---|
| | ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۰ M HCl با ۰٫۱۰۰۰ M NaOH | ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۰۰۵۰۰ M HCl با ۰٫۰۰۱۰۰۰ M NaOH |
| ۰٫۰۰ | ۱٫۳۰ | ۳٫۳۰ |
| ۱۰٫۰۰ | ۱٫۶۰ | ۳٫۶۰ |
| ۲۰٫۰۰ | ۲٫۱۵ | ۴٫۱۵ |
| ۲۴٫۰۰ | ۲٫۸۷ | ۴٫۸۷ |
| ۲۴٫۹۰ | ۳٫۸۷ | ۵٫۸۷ |
| ۲۵٫۰۰ | ۷٫۰۰ | ۷٫۰۰ |
| ۲۵٫۱۰ | ۱۰٫۱۲ | ۸٫۱۲ |
| ۲۶٫۰۰ | ۱۱٫۱۲ | ۹٫۱۲ |
| ۳۰٫۰۰ | ۱۱٫۸۰ | ۹٫۸۰ |

$$c_{NaOH} = \frac{۲۵٫۱۰ \times ۰٫۱۰۰۰ - ۵۰٫۰۰ \times ۰٫۰۵۰۰}{۷۵٫۱۰} = ۱٫۳۳ \times ۱۰^{-۴} M$$

و غلظت تعادلی یون هیدروکسید به صورت زیر است،

$$[OH^-] = c_{NaOH} = ۱٫۳۳ \times ۱۰^{-۴} M$$

$$pOH = -\log ۱٫۳۳ \times ۱۰^{-۴} = ۳٫۸۸$$

و

$$pH = ۱۴٫۰۰ - ۳٫۸۸ = ۱۰٫۱۲$$

داده‌های اضافی مشخص‌کنندهٔ منحنی بعد از نقطهٔ هم‌ارزی به همین طریق محاسبه می‌شود. نتایج این‌گونه محاسبات در جدول ۱۰ـ۲ آمده است.

## اثر غلظت

اثر غلظت واکنشگر و آنالیت بر منحنیهای تیتراسیون خنثی‌شدن برای اسیدهای قوی با دو مجموعه از داده‌ها در جدول ۱۰ـ۲ و نمودارهای در شکل ۱۰ـ۳ نشان داده شده است. در مورد ۰٫۱ M NaOH به عنوان تیترکننده (منحنی *A*)، تغییر در pH در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی زیاد است. در مورد ۰٫۰۰۱ M NaOH، تغییر به‌مراتب کمتر ولی هنوز کاملاً قابل توجه است.

**نکتهٔ ۱۰ـ۱**

**به‌دست آوردن منحنی تیتراسیون از معادلهٔ موازنهٔ بار**

در مثال ۱۰ـ۱، منحنی تیتراسیون اسید/باز را از واکنش استوکیومتری به دست آوردیم. می‌توانیم نشان دهیم که تمام نقاط روی منحنی را می‌توان از معادلهٔ موازنهٔ بار نیز به دست آورد.

برای سیستم مورد عمل در مثال ۱۰ـ۱، معادلهٔ موازنهٔ بار با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$[H_3O^+] + [Na^+] = [OH^-] + [Cl^-]$$

که در آن غلظت یونهای سدیم و کلرید با رابطه‌های زیر داده می‌شود

$$[Na^+] = \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

$$[Cl^-] = \frac{V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

برای حجمهای NaOH درست پیش از نقطهٔ هم‌ارزی، $[Cl^-] >> [OH^-]$ و می‌توان معادلهٔ موازنهٔ بار را به شکل زیر بازنویسی کرد

$$[H_3O^+] \cong [Cl^-] - [Na^+]$$

و

$$[H_3O^+] = \frac{V_{HCl}\,c_{HCl}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} - \frac{V_{NaOH}\,c_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

$$= \frac{V_{HCl}\,c_{HCl} - V_{NaOH}\,c_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}}$$

در نقطهٔ هم‌ارزی، $[Na^+] = [Cl^-]$ و

$$[H_3O^+] = [OH^-]$$

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_w}$$

بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، $[Na^+] >> [H_3O^+]$ و معادلهٔ موازنهٔ بار به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[OH^-] \cong [Na^+] - [Cl^-]$$

$$= \frac{V_{NaOH}c_{NaOH}}{V_{NaOH} + V_{HCl}} - \frac{V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

$$= \frac{V_{NaOH}c_{NaOH} - V_{HCl}c_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}}$$

## انتخاب شناساگر

در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است که انتخاب شناساگر هنگامی بحرانی نیست که غلظت واکنشگر تقریباً M ۱ر۰ باشد. در اینجا، اختلاف حجم در تیتراسیون با سه شناساگر نشان داده شده، بزرگی یکسانی با عدم قطعیتهای مربوط به خواندن بورت دارند و لذا ناچیزند. با وجود این، توجه کنید که سبز برموکرزول برای تیتراسیون شامل M ۰۰۱ر۰ واکنشگر به‌وضوح نامناسب است زیر تغییر رنگ در گسترهٔ mL ۵ کاملاً پیش از نقطهٔ هم‌ارزی رخ می‌دهد. استفاده از فنول‌فتالئین نیز مشکلات مشابهی دارد. بنابراین، در بین سه شناساگر، هنگام تیتراسیون محلولهای رقیقتر، تنها آبی برموتیمول نقطهٔ پایانی رضایت‌بخشی با حداقل خطای سیستماتیک تیتراسیون در اختیار می‌گذارد.

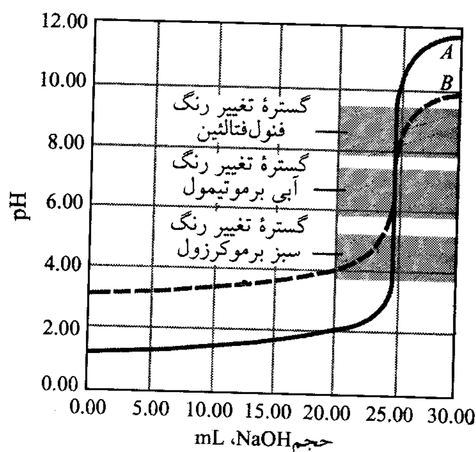
**نکتهٔ ۱۰-۲**

غلظتهای محاسبه‌شده در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی منحنیهای تیتراسیون معمولاً دقت کمی دارند، زیرا این غلظتها براساس تعادلهای کوچک بین اعداد بزرگ استوارند. مثلاً، در محاسبهٔ $c_{NaOH}$ بعد از افزایش mL ۱۰ر۲۵ از NaOH در مثال ۱۰-۱، صورت کسر (۰۱۰ر۰ = ۵۰۰ر۲ − ۵۱۰ر۲) با تنها دو رقم بامعنی معلوم است. با وجود این، برای به‌حداقل رساندن خطای گردکردن، سه رقم در $c_{NaOH}$ نگه‌داشته شد ($۱٫۳۳ \times ۱۰^{-۴}$) و گردکردن تا محاسبهٔ pOH و pH به تأخیر افتاد.

برای گردکردن مقادیر محاسبه‌شده برای تابع ـ p، باید به خاطر داشته باشید (بخش ۴ هـ ۲) ***این مانتیس یک لگاریتم (یعنی، عدد در سمت راست ممیز) است که باید گرد شود تا تنها ارقام بامعنی را*** در برگیرد، زیرا مفسر (عدد در سمت چپ ممیز) تنها محل ممیز را نشان می‌دهد. خوشبختانه، تغییرات بزرگ در مفسر توابع ـ p اکثر نقاط هم‌ارزی، تحت تأثیر دقت محدود داده‌های محاسبه‌شده قرار نمی‌گیرند. معمولاً در محاسبهٔ داده‌ها برای منحنیهای تیتراسیون، توابع ـ p را، بدون توجه به چنین درخواستی، تا دو رقم بعد از اعشار گرد می‌کنیم.

## ۱۰ ب ـ ۲. تیتراسیون باز قوی با اسید قوی

منحنی تیتراسیون برای باز قوی مانند منحنی تیتراسیون برای اسید قوی به دست می‌آید. قبل از




**شکل ۱۰-۳.** منحنیهای تیتراسیون HCl با NaOH. *A*: mL ۰۰ر۵۰ از M HCl ۰۰۵۰۰ر۰ با M NaOH ۱۰۰۰ر۰. *B*: mL ۰۰ر۵۰ از M HCl ۰۰۰۵۰۰ر۰ با M NaOH ۰۰۱۰۰۰ر۰

نقطهٔ هم‌ارزی، محلول به‌شدت بازی است و غلظت یون هیدروکسید از نظر عددی برابر با مولاریتهٔ تجزیه‌ای باز است. محلول در نقطهٔ هم‌ارزی خنثی است و در ناحیهٔ بعد از نقطهٔ هم‌ارزی اسیدی می‌شود. غلظت یون هیدرونیوم برابر با غلظت تجزیه‌ای اسید قوی اضافی است. یک منحنی برای تیتراسیون باز قوی با M ۱ر۰ هیدروکلریک اسید بعداً در این فصل در شکل ۱۰-۸ نشان داده می‌شود. انتخاب شناساگر براساس ملاحظات تشریح‌شده برای تیتراسیون یک اسید قوی با باز قوی استوار است.

## ۱۰ ج. محلولهای بافر

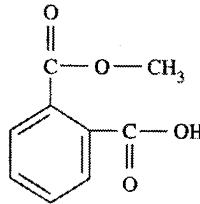
هنگامی‌که یک اسید ضعیف با باز قوی یا باز ضعیف با اسید قوی تیتر شود، یک ***محلول بافر*** متشکل از زوج اسید/باز مزدوج تشکیل می‌شود. بنابراین، قبل از چگونگی به دست‌آوردن منحنی تیتراسیون اسیدها و بازهای ضعیف، باید به طور مفصل خواص و رفتار محلولهای بافر را بررسی کنیم. طبق تعریف، *محلول بافر*، محلولی از زوج اسید/باز مزدوج است که در برابر تغییرات pH مقاوم است. شیمیدان هر کجا که به حفظ pH یک محلول در سطحی ثابت و از پیش تعیین‌شده نیاز داشته باشد، محلولهای بافر را به‌کار می‌گیرد. در سرتاسر این کتاب مراجعی در مورد کاربرد محلولهای بافر مشاهده خواهید کرد.

---

***بافرها*** **در تمام انواع شیمی، هر کجا که به حفظ pH در سطحی نسبتاً ثابت و از پیش تعیین‌شده نیاز باشد، به‌کار برده می‌شوند.**

---

**آسپیرین بافری‌شده حاوی بافرهایی است تا به جلوگیری از تحریک معده توسط قدرت اسیدی گروه کربوکسیلیک اسید در آسپیرین کمک کنند.**




## ۱۰ ج ـ ۱. محاسبهٔ pH محلولهای بافر

### بافرهای اسید / باز مزدوج ضعیف

محلول حاوی اسید HA و باز مزدوج آن، $A^-$، بسته به موقعیت دو تعادل رقابتی، ممکن است اسیدی، بازی، یا خنثی باشد:



$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \qquad (۱۰\text{-}۴)$$



$$A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HA^- \qquad K_b = \frac{[OH^-][HA]}{[A^-]} = \frac{K_w}{K_a} \qquad (۱۰\text{-}۵)$$

اگر تعادل اول در مقایسه با تعادل دوم، بیشتر به طرف راست متمایل باشد، محلول اسیدی است. در صورتی‌که تعادل دوم مرجح باشد، محلول بازی است. این دو رابطهٔ ثابت تعادل نشان می‌دهند که غلظتهای نسبی یونهای هیدرونیوم و هیدروکسید نه تنها به بزرگی $K_a$ و $K_b$ بستگی دارند، بلکه به نسبت غلظت اسید و باز مزدوج آن وابسته‌اند.

برای محاسبهٔ pH یک محلول حاوی هم اسید HA و هم نمک آن NaA، باید غلظت تعادلی HA و NaA را برحسب غلظتهای تجزیه‌ای آنها، $c_{HA}$ و $c_{NaA}$ بیان کنیم. از وارسی دو تعادل مشاهده می‌شود که واکنش اول غلظت HA را برابر با $[H_3O^+]$ کاهش می‌دهد، در حالی‌که واکنش دوم غلظت HA را برابر با $[OH^-]$ زیاد می‌کند. بنابراین، غلظت گونه‌ای HA به غلظت تجزیه‌ای آن با معادلهٔ موازنهٔ جرم زیر ربط داده می‌شود

$$\boxed{[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]} \qquad (۱۰\text{-}۶)$$

به همین نحو، تعادل اول غلظت $A^-$ را به مقدار برابر با $[H_3O^+]$ افزایش می‌دهد و تعادل دوم این غلظت را برابر با مقدار $[OH^-]$ کم می‌کند. بنابراین، غلظت تعادلی با معادلهٔ موازنهٔ جرم زیر داده می‌شود

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-] \quad (۱۰\text{-}۷)$$

**نکتهٔ ۱۰-۳**

**کاربرد روش سیستماتیک در محاسبهٔ بافرها**

معادله‌های ۱۰-۶ و ۱۰-۷ را همچنین می‌توان از رابطه‌های موازنهٔ جرم و موازنهٔ بار به دست آورد. بنابراین، ملاحظات موازنهٔ جرم مستلزم این است که

$$c_{HA} + c_{NaA} = [HA] + [H^-]$$

ملاحظات خنثایی الکتریکی مستلزم آن است که

$$[Na^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

ولی

$$[Na^+] = c_{NaA}$$

بنابراین، معادلهٔ موازنه بار می‌شود

$$c_{NaA} + [H_3O^+] = [A^-] + [OH^-]$$

که به صورت معادلهٔ ۱۰-۷ نوآرایی می‌شود:

$$[A^-] = c_{NaA} + [H_3O^+] - [OH^-]$$

با کسرکردن معادلهٔ اول از چهارم و نوآرایی آن خواهیم داشت

$$[HA] = c_{HA} - [H_3O^+] + [OH^-]$$

که برابر با معادلهٔ ۱۰-۶ است.

به علت رابطهٔ وارون بین $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$، همیشه می‌توان یکی یا دیگری را از معادله‌های ۱۰-۶ و ۱۰-۷ حذف کرد. مضافاً، اختلاف در غلظت بین این دو گونه اغلب نسبت به غلظتهای مولار اسید و باز مزدوج به‌حدی کوچک است که معادله‌های ۱۰-۶ و ۱۰-۷ به صورت زیر ساده می‌شوند

$$[HA] \cong c_{HA} \quad (۱۰\text{-}۸)$$

$$[A^-] \cong c_{NaA} \quad (۱۰\text{-}۹)$$

با جایگزینی معادله‌های ۱۰ـ۸ و ۱۰ـ۹ در رابطهٔ ثابت تفکیک و نوآرایی، خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = K_a \frac{c_{HA}}{c_{NaA}} \tag{۱۰ـ۱۰}$$

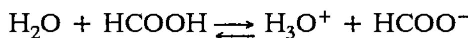
فرضی که به معادله‌های ۱۰ـ۸ و ۱۰ـ۹ منجر می‌شود، گاهی در مورد اسیدها یا بازهایی که ثابت تفکیک بزرگتر از حدود $۱۰^{-۳}$ دارند، یا هنگامی‌که غلظت مولار اسید یا باز مزدوج آن (یا هر دو) بسیار کوچک است، نامعتبر می‌شود. در این موارد، بسته به اینکه محلول اسیدی است یا بازی، $[OH^-]$ یا $[H_3O^+]$ را باید نگه‌داشت. در هر صورت، ابتدا باید معادله‌های ۱۰ـ۸ و ۱۰ـ۹ را همیشه به‌کار برد. سپس می‌توان مقادیر موقتی $[H_3O^+]$ و $[OH^-]$ را برای آزمون فرضها به‌کار برد.

با توجه به محدودهٔ اعمال‌شده توسط فرضهای به‌کار رفته در به دست‌آوردن معادلهٔ ۱۰ـ۱۰، می‌توان گفت که غلظت یون هیدرونیوم یک محلول حاوی یک اسید ضعیف و باز مزدوج آن تنها به نسبت غلظت مولار این دو حل‌شده بستگی دارد. مضافاً، از آنجا که غلظت هر جزء سازنده به طور نسبتاً مساوی با تغییرات حجم تغییر می‌کند، نسبت *مستقل* از رقّت است.

**مثال ۱۰ـ۲**

pH محلولی که M ۰٫۴۰۰ نسبت به فرمیک اسید و M ۱٫۰۰ نسبت به سدیم فرمات است چه خواهد بود؟

تعادل حاکم بر غلظت یون هیدرونیوم در این محلول خواهد بود



$$H_2O + HCOOH \rightleftharpoons H_3O^+ + HCOO^-$$

که برای آن (پیوست ۲)

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[HCOO^-]}{[HCOOH]} = ۱٫۸۰ \times ۱۰^{-۴}$$

$$[HCOO^-] \cong c_{HCOO^-} = ۱٫۰۰$$

$$[HCOOH] \cong c_{HCOOH} = ۰٫۴۰۰$$

جایگزین کردن معادلهٔ ۱۰ـ۱۰ می‌دهد

$$[H_3O^+] = ۱٫۸۰ \times ۱۰^{-۴} \times \frac{۰٫۴۰۰}{۱٫۰۰} = ۷٫۲۰ \times ۱۰^{-۵}$$

توجه کنید فرض اینکه $c_{HCOOH} >> [H_3O^+]$ و $c_{HCOO^-} >> [H_3O^+]$، معتبر است بنابراین

$$pH = -\log ۷٫۲۰ \times ۱۰^{-۵} = ۴٫۱۴$$

**نکتهٔ ۱۰ـ۴**

معادلهٔ هندرسن ـ هزلباخ شکل دیگری از معادلهٔ ۱۰ـ۱۰ است که اغلب در نوشتارهای زیست‌شناختی و متون درسی زیست‌شیمیایی با آن روبه‌رو می‌شویم. این رابطه با نوشتن هر عبارت در معادله ۱۰ـ۱۰ به شکل لگاریتم منفی آن و معکوس‌کردن نسبت غلظت برای حفظ تمام علامتها به صورت مثبت به دست می‌آید:

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{c_{HA}}{c_{NaA}}$$

بنابراین،

$$pH = pK_a + \log \frac{c_{NaA}}{c_{HA}} \qquad (۱۰\text{ـ}۱۱)$$

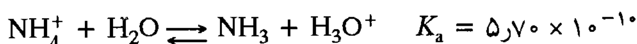
## بافرهای باز ضعیف / اسید مزدوج

به طوری‌که در مثال ۱۰ـ۳ نشان داده شده است معادله‌های ۱۰ـ۶ و ۱۰ـ۷ را همچنین می‌توان در مورد سیستمهای بافری متشکل از باز ضعیف و اسید مزدوج آن به‌کار برد. مضافاً، در اکثر موارد این معادله‌ها را می‌توان به نحوی ساده کرد که معادلهٔ ۱۰ـ۱۰ را بتوان به‌کار برد.

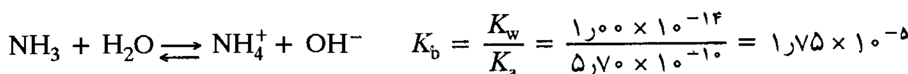
**مثال ۱۰ـ۳**

pH محلولی راکه M ۲۰۰ر۰ نسبت به $NH_3$ و M ۳۰۰ر۰ نسبت به $NH_4Cl$ است محاسبه کنید.

در پیوست ۲ مشاهده می‌کنیم که ثابت تفکیک $K_a$ برای $NH_4^+$ برابر $۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰}$ است. تعادلهایی راکه باید در نظر بگیریم عبارت‌اند از:



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = ۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰}$$



$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰}} = ۱٫۷۵ \times ۱۰^{-۵}$$

با استفاده از بحثی که به معادله‌های ۱۰ـ۶ و ۱۰ـ۷ منجر شد، خواهیم داشت

$$[NH_4^+] = c_{NH_4Cl} + [OH^-] - [H_3O^+] \cong c_{NH_4Cl} + [OH^-]$$

$$[NH_3] = c_{NH_3} + [H_3O^+] - [OH^-] \cong c_{NH_3} - [OH^-]$$

در اینجا براساس مقادیر نسبی دو ثابت تعادل فرض کرده‌ایم که $[H_3O^+]$ بسیار کوچک است و می‌توان آن‌را ندیده گرفت.

حال فرض می‌کنیم که $[OH^-]$ در مقایسه با $c_{NH_4Cl}$ و $c_{NH_3}$ بسیار کوچکتر است، بنابراین

$$[NH_4^+] = c_{NH_4Cl} = ۰٫۳۰۰$$

$$[NH_3] = c_{NH_3} = ۰٫۲۰۰$$

با جایگزینی در ثابت تفکیک اسید $NH_4^+$، رابطهٔ زیر مشابه با معادلهٔ ۱۰-۱۰ به دست می‌آید.

یعنی،

$$[H_3O^+] = \frac{K_a \times [NH_4^+]}{[NH_3]} = \frac{۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰} \times c_{NH_4^+}}{c_{NH_3}}$$

$$= \frac{۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰} \times ۰٫۳۰۰}{۰٫۲۰۰} = ۸٫۵۵ \times ۱۰^{-۱۰}$$

برای امتحان‌کردن اعتبار تقریب خود، $[OH^-]$ را محاسبه می‌کنیم. بنابراین

$$[OH^-] = (۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}) / (۸٫۵۵ \times ۱۰^{-۱۰}) = ۱٫۱۷ \times ۱۰^{-۵}$$

که واقعاً بسیار کوچکتر از $c_{NH_4^+}$ یا $c_{NH_3}$ است. بنابراین، می‌توان نوشت

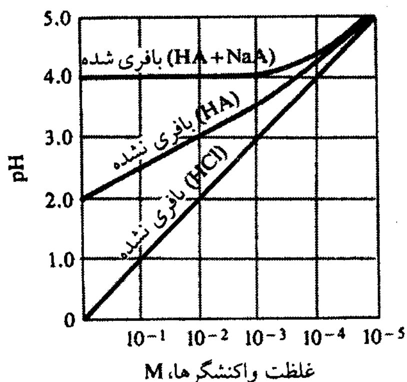
$$pH = -\log ۸٫۵۵ \times ۱۰^{-۱۰} = ۹٫۰۷$$

## ۱۰ ج - ۲. خواص محلولهای بافر

در این بخش مقاومت بافرها را در برابر تغییرات pH که توسط رقّت یا افزایش اسیدها یا بازهای قوی به‌وجود می‌آیند، بررسی می‌کنیم.

### اثر رقّت

pH یک محلول بافر اساساً، تا هنگامی مستقل از رقّت باقی می‌ماند که غلظت گونه‌های موجود در آن به‌حدی کاهش یابد که تقریبهای به‌کار رفته در به دست‌آوردن معادله‌های ۱۰-۸ و ۱۰-۹ نامعتبر شوند. رفتار محلولهای بافری‌شده و بافری‌نشده با رقّت در شکل ۱۰-۴ مقایسه شده است. برای هر محلول، غلظت اولیهٔ حل‌شده‌ها M ۱٫۰۰ است. محلول بافری‌شده در برابر تغییرات pH طی رقیق‌کردن مقاوم است؛ محلول بافری‌نشده مقاوم نیست.




**شکل ۱۰-۴.** اثر رقت بر pH محلولهای بافری‌شده و بافری‌نشده. ثابت تفکیک اسید HA برابر با $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ است. غلظت اولیهٔ حل‌شده‌ها $۱٫۰۰$ M است.

### اثر اسید و باز افزوده‌شده

خاصیت دوم محلولهای بافر، مقاومت آنها در برابر تغییرات pH بعد از افزایش مقدار کمی از اسید یا باز قوی در مثال ۱۰-۴ نشان داده شده است.

---

**pH بافرها در یک مقدار ثابت مطلق باقی نمی‌ماند، ولی تغییرات در pH هنگام افزایش مقادیر کم اسید یا باز نسبتاً کوچک است.**

---

### مثال ۱۰-۴

تغییر pH انجام‌شده را هنگامی‌که ۱۰۰ mL از (الف) ۰٫۰۵۰۰ M NaOH و (ب) ۰٫۰۵۰۰ M HCl به ۴۰۰ mL محلول بافر تشریح‌شده در مثال ۱۰-۳ افزوده شود، محاسبه کنید.

(الف) افزایش NaOH، قسمتی از $NH_4^+$ موجود در بافر را به $NH_3$ تبدیل می‌کند:



$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

غلظت تجزیه‌ای $NH_3$ و $NH_4Cl$ به صورت زیر می‌شود

$$c_{NH_3} = \frac{۴۰۰ \times ۰٫۲۰۰ + ۱۰۰ \times ۰٫۰۵۰۰}{۵۰۰} = \frac{۸۵٫۰}{۵۰۰} = ۰٫۱۷۰\ M$$

$$c_{NH_4Cl} = \frac{۴۰۰ \times ۰٫۳۰۰ - ۱۰۰ \times ۰٫۰۵۰۰}{۵۰۰} = \frac{۱۱۵}{۵۰۰} = ۰٫۲۳۰\ M$$

هنگامی‌که در رابطهٔ ثابت تفکیک اسید برای $NH_4^+$ جایگزین شود، مقادیر زیر به دست می‌آید:

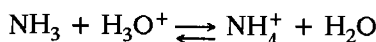
$$[H_3O^+] = ۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰} \times \frac{۰٫۲۳۰}{۰٫۱۷۰} = ۷٫۷۱ \times ۱۰^{-۱۰}$$

$$pH = -\log ۷٫۷۱ \times ۱۰^{-۱۰} = ۹٫۱۱$$

و تغییر در pH خواهد بود

$$\Delta pH = ۹٫۱۱ - ۹٫۰۷ = ۰٫۰۴$$

(ب) افزایش HCl، قسمتی از $NH_3$ را به $NH_4^+$ تبدیل می‌کند. بنابراین،



$$NH_3 + H_3O^+ \rightleftharpoons NH_4^+ + H_2O$$

$$c_{NH_3} = \frac{۴۰۰ \times ۰٫۲۰۰ - ۱۰۰ \times ۰٫۰۵۰۰}{۵۰۰} = \frac{۷۵}{۵۰۰} = ۰٫۱۵۰\,M$$

$$c_{NH_4^+} = \frac{۴۰۰ \times ۰٫۳۰۰ + ۱۰۰ \times ۰٫۰۵۰۰}{۵۰۰} = \frac{۱۲۵}{۵۰۰} = ۰٫۲۵۰\,M$$

$$[H_3O^+] = ۵٫۷۰ \times ۱۰^{-۱۰} \times \frac{۰٫۲۵۰}{۰٫۱۵۰} = ۹٫۵۰ \times ۱۰^{-۱۰}$$

$$pH = -\log ۹٫۵۰ \times ۱۰^{-۱۰} = ۹٫۰۲$$

$$\Delta pH = ۹٫۰۲ - ۹٫۰۷ = -۰٫۰۵$$

جالب است رفتار یک محلول بافری‌نشده با pH برابر ۹٫۰۷ با رفتار بافر در مثال ۱۰-۴ مقایسه شود. می‌توان نشان داد که افزایش همان مقدار از باز به محلول بافری‌نشده، pH را به ۱۲٫۰۰ (یعنی تغییری در pH برابر ۲٫۹۳ واحد) زیاد می‌کند. افزایش اسید pH را کمی کمتر از ۷ واحد کاهش می‌دهد.

## ظرفیت بافر

در شکل ۱۰-۴ و مثال ۱۰-۴ نشان داده شده است که یک محلول حاوی یک زوج اسید/باز مزدوج به طور قابل توجهی در برابر تغییرات pH مقاومت می‌کند. توانایی یک بافر در جلوگیری از تغییر قابل توجه در pH، مستقیماً متناسب با غلظت کل گونه‌های بافری‌کننده و همچنین نسبت غلظت آنهاست. مثلاً pH یک بافر ۴۰۰ میلی‌لیتری تشکیل‌شده توسط رقیق‌کردن محلول

توصیف‌شده در مثال ۱۰-۳ با ۱۰، هنگامی‌که با ۱۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۰ M سدیم هیدروکسید یا ۰٫۰۵۰۰ M هیدروکلریک اسید مورد عمل قرار گیرد، حدود ۰٫۴ تا ۰٫۵ واحد تغییر می‌کند. در مثال ۱۰-۴ نشان دادیم که برای بافر غلیظتر، تغییر تنها در حدود ۰٫۰۴ تا ۰٫۰۵ واحد است.

*ظرفیت بافر* یک محلول به صورت تعداد مولهای یک اسید قوی یا یک باز قوی که باعث می‌شود تا ۱٫۰۰ L بافر متحمل ۱٫۰۰ واحد تغییر در pH گردد، تعریف می‌شود. ظرفیت بافر نه‌تنها به کل غلظت دو جزء سازندهٔ بافر، بلکه به نسبت غلظت آنها وابسته است. ظرفیت بافر با بزرگترشدن یا کوچکترشدن نسبت غلظت اسید به باز مزدوج آن از واحد، با سرعت متوسطی کاهش می‌یابد (شکل ۱۰-۵ را ببینید) بدین دلیل، $pK_a$ اسید انتخاب‌شده برای یک کاربرد معین باید در محدودهٔ ۱± واحد از pH مورد نظر قرار گیرد تا بافر ظرفیت مناسبی داشته باشد.

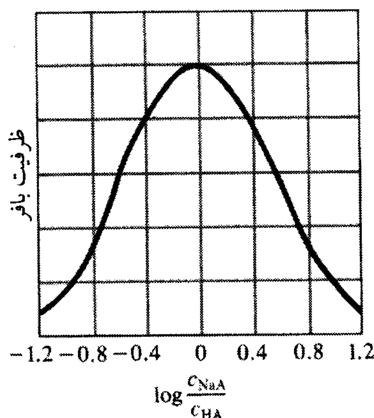
---

**ظرفیت بافر برابر است با تعداد مولهای اسید یا باز قوی که بافر می‌تواند به ازای یک واحد تغییر در pH جذب کند.**

---

## تهیهٔ بافرها

به طور کلی، بافر با هر pH مورد نظر را می‌توان با ترکیب‌کردن مقادیر محاسبه‌شده‌ای از زوج اسید/باز مزدوج تهیه کرد. با وجود این، در عمل مقادیر pH بافرهای تهیه‌شده از فرمولهای تولیدشدهٔ نظری، به علت عدم قطعیتهای موجود در مقادیر عددی بسیاری از ثابتهای تفکیک و از ساده‌سازی به‌کار رفته در محاسبات، با مقادیر پیش‌بینی شده تفاوت دارند.

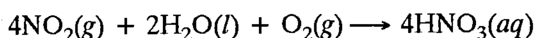



**شکل ۱۰-۵.** ظرفیت بافر به صورت تابعی از نسبت $c_{NaA}/c_{Ha}$

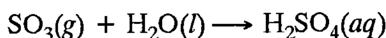
**نکتهٔ ۱۰ـ۵**

**باران اسیدی و ظرفیت بافری دریاچه‌ها**

باران اسید در دو دههٔ گذشته مورد بحث و جدل زیادی بوده است. باران اسیدی هنگامی تشکیل می‌شود که اکسیدهای گازی نیتروژن و گوگرد در قطرات آب در هوا حل شوند. این گازها در دماهای بالا در واحدهای صنعتی نیرو، ماشینها و سایر منابع احتراق تشکیل می‌شوند. محصولات احتراق به درون اتمسفر وارد می‌شوند و در آنجا با آب واکنش می‌دهند و طبق معادله‌های زیر نیتریک اسید و سولفوریک اسید تشکیل می‌دهند



$$4NO_2(g) + 2H_2O(l) + O_2(g) \longrightarrow 4HNO_3(aq)$$

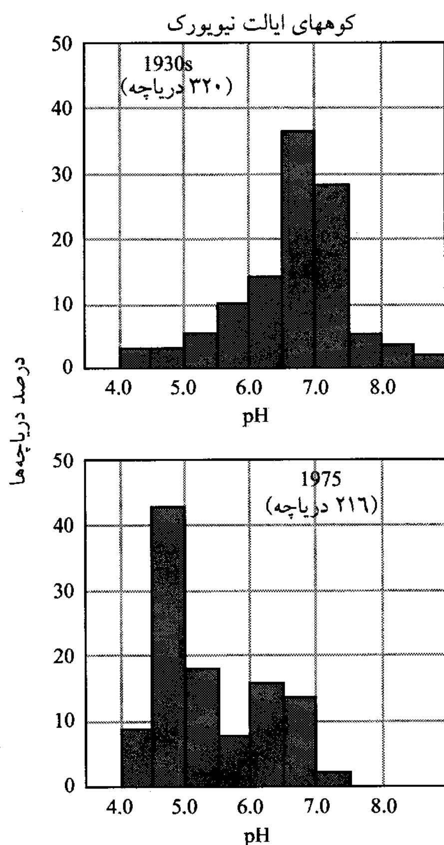


$$SO_3(g) + H_2O(l) \longrightarrow H_2SO_4(aq)$$

در نهایت، قطرات با سایر قطرات اسید و قطرات آب جمع می‌شوند و باران اسیدی را تشکیل می‌دهند. دربارهٔ اثرهای قابل توجه باران اسیدی تبلیغ زیاد شده است. ساختمانهای سنگی و مجسمه‌ها، در اثر جریان باران اسیدی از سطح آنها، به طور مؤثری حل می‌شوند. در بعضی مناطق، جنگلها به کُندی خشک می‌شوند. برای نشان‌دادن اثرها بر زندگی جانوران و گیاهان آبزی، اجازه دهید تغییرات در pH را که در دریاچه‌های واقع بین کوههای نیویورک که به صورت نگاره‌های میله‌ای در شکل ۱۰ ـ الف نشان داده شده است، بررسی کنیم

نمودارها توزیع pH در این دریاچه‌ها را که ابتدا در سالهای ۱۹۳۰ و سپس مجدداً در سال ۱۹۷۵ بررسی شدند به نمایش می‌گذارند [۲]. جابه‌جایی در pH دریاچه‌ها طی یک دورهٔ ۴۰ سال قابل توجه است. میانگین pH دریاچه‌ها از ۶٫۴ به ۵٫۱ تغییر کرد که نشانگر ۲۰ مرتبه تغییر در غلظت یون هیدرونیوم است. چنین تغییراتی در pH، اثر قابل توجهی بر زندگی جانوران و گیاهان آبزی دارد، که توسط مطالعهٔ جمعیت ماهیها در دریاچه‌ها در همان منطقه نشان داده شده است [۳]. در نمودار ۱۰ ـ ب، تعداد دریاچه‌ها به صورت تابعی از pH رسم شده است. میله‌های تیره نمایندهٔ دریاچه‌های حاوی ماهی، و میله‌های بی‌رنگ نماینده دریاچه‌های بدون ماهی است. همبستگی مشخصی بین تغییرات pH در دریاچه‌ها و کاهش جمعیت ماهی وجود دارد.

عوامل زیادی در تغییرات pH در آبهای زیرزمینی و دریاچه‌ها در یک ناحیهٔ جغرافیایی معین شرکت دارند. این عوامل عبارت‌اند از الگوهای باد و هوای متداول، نوع خاکها، منابع آب، ماهیت زمین، مشخصات زندگی گیاه، فعالیت انسان، و مشخصات زمین‌شناختی ناحیه. آمادگی آب معدنی برای اسیدی‌شدن تا حد زیادی توسط ظرفیت

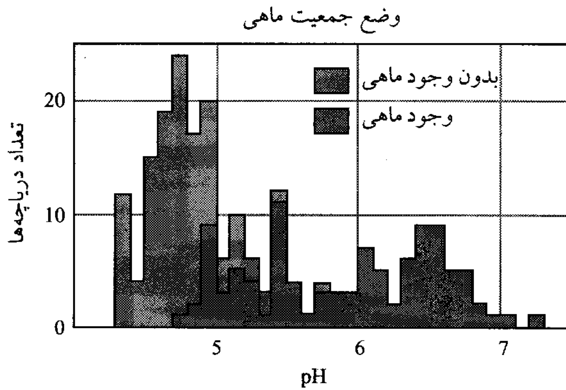



**شکل ۱۰ـالف**

بافری آن تعیین می‌شود و بافر اصلی آب معدنی بی‌کربنات ($K_۱ = ۴٫۴۵ \times ۱۰^{-۷}$ و $K_۲ = ۴٫۶۹ \times ۱۰^{-۱۱}$) است. به خاطر داشته باشید که ظرفیت بافری یک محلول متناسب با غلظت عامل بافری‌کننده است. بنابراین هر چه غلظت بی‌کربنات حل‌شده زیاد شود، ظرفیت آب برای خنثی‌کردن اسید از باران اسیدی افزایش می‌یابد. مهمترین منبع یون بی‌کربنات در آب معدنی، سنگ آهک یا کلسیم کربنات است که طبق معادلهٔ زیر با یون هیدرونیوم واکنش می‌دهد

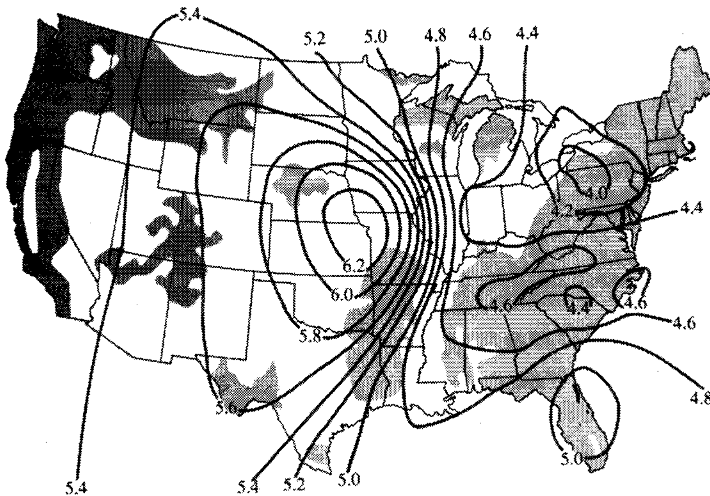


$$CaCO_3(s) + H_3O^+(aq) \rightleftharpoons HCO_3^-(aq) + Ca^{2+}(aq) + H_2O$$




**شکل ۱۰ـب**

نواحی غنی با سنگ آهک دریاچه‌هایی با غلظتهای نسبتاً زیادی از بی‌کربنات حل‌شده و لذا آمادگی کمی برای اسیدی‌شدن دارند. گرانیت، سنگ سیاه، سنگ رستی و سایر صخره‌هایی که محتوی مقدار کمی کربنات‌اند یا کربنات ندارند، در ارتباط با دریاچه‌هایی‌اند که آمادگی زیادی برای اسیدی‌شدن دارند. نقشهٔ ایالات متحده که در شکل ۱۰ـج نشان داده شده است، به‌وضوح همبستگی بین عدم وجود صخره‌های




**شکل ۱۰ـج**

حاوی سنگ آهک و اسیدی‌شدن آبهای زیرزمینی را به نمایش می‌گذارد [۴].

نواحی حاوی مقدار کمی سنگ آهک رنگی نشان داده شده‌اند؛ نواحی غنی با سنگ آهک سفیدند. خطوط برجستگی زمین با pH برابر برای آبهای زیرزمینی طی دورهٔ ۱۹۷۸ تا ۱۹۷۹ روی نقشه مشخص شده است. نواحی کوهستانی شمال شرقی نیویورک حاوی مقدار کمی سنگ آهک است و pH ی در گسترهٔ ۴٫۲ تا ۴٫۴ نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد که ظرفیت بافری پایین دریاچه‌ها در این ناحیه همراه با pH پایین بارش، باعث کاهش جمعیت ماهی شده است. همبستگیهای مشابهی بین باران اسیدی، ظرفیت بافری دریاچه‌ها و زوال زندگی وحش در سرتاسر دنیای صنعتی وجود دارد.

اگر چه منابع طبیعی مانند آتشفشانها گوگرد تریوکسید تولید می‌کنند و رعد و برق در جوّ نیتروژن دیوکسید به‌وجود می‌آورد، مقادیر زیادی از این ترکیبات از سوزاندن زغال با گوگرد زیاد و از گازهای خروجی ماشینها تولید می‌شوند. برای به حداقل رساندن این آلاینده‌های خروجی، برخی از ایالات مقررات جدّی ناظر بر استانداردهایی روی ماشینهای فروخته‌شده و مورد استفاده در درون مرزهای خود دارند. برخی از ایالات نصب تمیزکننده‌ها را برای حذف اکسیدهای گوگرد از خروجی واحدهای نیرو که با زغال کار می‌کنند اجباری کرده‌اند. برای به حداقل رساندن اثرهای باران اسیدی بر دریاچه‌ها، سنگ آهک گردشده روی سطح آنها می‌پاشند تا ظرفیت بافری آب را زیاد کنند. حل این مسائل به صرف وقت، انرژی و پول نیاز دارد. بعضی مواقع باید تصمیمات اقتصادی مشکلی برای حفظ کیفیت محیط زندگی خود اتخاذ و تمایلاتی را که برای دهه‌های زیادی عمل کرده‌اند معکوس کنیم. برای بحث مفصلتری از مسئلهٔ باران اسیدی، کتاب مرجع ۵ را ببینید.

با توجه به این واقعیت مهم که قدرت یونی محلول بافر معمولاً بسیار زیاد است، نمی‌توان مقادیر خوبی برای ضرایب فعالیت یونها در محلول از رابطهٔ دبای ـ هوکل به دست آورد. به علت این عدم قطعیتها، بافرها را با ساختن محلولی از تقریباً pH مورد نظر و سپس تنظیم آن با افزایش اسید یا باز قوی تا اینکه pH لازم با یک pH سنج نشان داده شود، تهیه می‌کنیم.

روش دیگر استفاده از دستورالعملهای به دست‌آمدهٔ تجربی برای تهیهٔ محلولهای بافر با pH معلوم است که می‌توان در دستینه‌ها و کتابهای مرجع شیمیایی یافت [۶].

بافرها از اهمیت بسیار زیادی در مطالعات زیست‌شناختی و زیست‌شیمیایی، جایی که غلظت کم ولی ثابتی از یون هیدرونیوم ($10^{-6}$ تا $10^{-10}$) باید در سرتاسر آزمایشها حفظ شود، برخوردارند. تعدادی از فروشندگان منابع زیست‌شناختی انواع مختلفی از این نوع بافرها را عرضه می‌کنند.

**بافرها همچنین برای استانداردکردن pHسنج به‌کار می‌روند.**

## ۱۰ د. منحنی تیتراسیون برای اسید ضعیف

چهار نوع کاملاً متفاوت محاسبه جهت به‌دست آوردن منحنی تیتراسیون برای یک اسید ضعیف (یا باز ضعیف) لازم است.

۱. در آغاز، محلول حاوی تنها اسید ضعیف یا باز ضعیف است و pH از غلظت حل‌شده و ثابت تفکیک آن به دست می‌آید.

۲. بعد از افزایشهای مختلف تیترکننده (در مقادیر تا نقطهٔ هم‌ارزی، ولی نه نقطهٔ هم‌ارزی)، محلول متشکل از یک سری بافر است. pH هر بافر را می‌توان از غلظتهای تجزیه‌ای باز یا اسید مزدوج و غلظت باقیماندهٔ اسید یا باز ضعیف محاسبه کرد.

۳. در نقطهٔ هم‌ارزی، محلول حاوی مزدوج اسید یا باز ضعیف مورد تیتراسیون است (یعنی نمک) و pH از غلظت این محصول محاسبه می‌شود.

۴. بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، اضافی باز یا اسید قوی تیترکننده خاصیت بازی یا اسیدی محصول واکنش را به‌حدی پس می‌زند که بزرگی pH عمدتاً توسط غلظت تیترکنندهٔ اضافی کنترل می‌شود.

### مثال ۱۰ـ۵

یک منحنی برای تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M استیک اسید ($K_a = ۱٫۷۵ \times ۱۰^{-۵}$) با ۰٫۱۰۰۰ M سدیم هیدروکسید به دست آورید.

#### pH آغازی

در آغاز، باید pH محلول ۰٫۱۰۰۰ M HOAc را با استفاده از معادلهٔ ۳ـ۲۰ محاسبه می‌کنیم:

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a\, c_{HOAc}} = \sqrt{۱٫۷۵ \times ۱۰^{-۵} \times ۰٫۱۰۰۰} = ۱٫۳۲ \times ۱۰^{-۳}$$

$$pH = -\log ۱٫۳۲ \times ۱۰^{-۳} = ۲٫۸۸$$

#### pH بعد از افزایش ۱۰٫۰۰ mL واکنشگر

محلول بافری متشکل از NaOAc و HOAc تولید شده است. غلظت تجزیه‌ای دو جزء سازنده به صورت زیر است:

$$c_{HOAc} = \frac{۵۰٫۰۰\,mL \times ۰٫۱۰۰۰\,M - ۱۰٫۰۰\,mL \times ۰٫۱۰۰۰\,M}{۶۰٫۰۰\,mL} = \frac{۴٫۰۰۰}{۶۰٫۰۰}\,M$$

$$c_{NaOAc} = \frac{10.00\ mL \times 0.1000\ M}{60.00\ mL} = \frac{1.000}{60.00}\ M$$

با جایگزینی این غلظتها در رابطهٔ ثابت تعادل استیک اسید خواهیم داشت

$$\frac{[H_3O^+](1.000/60.00)}{4.000/60.00} = K_a = 1.75 \times 10^{-5}$$

$$[H_3O^+] = 7.00 \times 10^{-5}$$

$$pH = 4.16$$

محاسباتی این چنین، نقاط دیگری را روی منحنی در ناحیهٔ بافری در اختیار می‌گذارد. داده‌های چنین محاسباتی در ستون ۲ جدول ۱۰-۳ داده شده است.

## pH نقطهٔ هم‌ارزی

در نقطهٔ هم‌ارزی، تمام استیک‌اسید به سدیم‌استات تبدیل شده است. بنابراین، محلول مشابه محلولی است که با حل‌کردن باز در آب به دست می‌آید و محاسبهٔ pH مانند محاسبهٔ نشان داده شده در مثال ۳-۱۰ برای یک باز ضعیف است. در این مثال، غلظت NaOAc برابر ۰٫۰۵۰۰ M است.



$$OAc^- + H_2O \rightleftharpoons HOAc + OH^-$$

$$[OH^-] = [HOAc]$$

$$[OAc^-] = 0.0500 - [OH^-] \cong 0.0500$$

با جایگزینی در رابطهٔ ثابت تفکیک باز برای $OAc^-$ خواهیم داشت

$$\frac{[OH^-]^2}{0.0500} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.00 \times 10^{-14}}{1.75 \times 10^{-5}} = 5.71 \times 10^{-10}$$

$$[OH^-] = \sqrt{0.0500 \times 5.71 \times 10^{-10}} = 5.34 \times 10^{-6}$$

$$pH = 14.00 - (-\log 5.34 \times 10^{-6}) = 8.73$$

## pH بعد از افزایش ۵۰٫۱۰ mL باز

بعد از افزایش ۵۰٫۱۰ mL از NaOH، هم باز اضافی و هم یون استات منابع یون هیدروکسید

جدول ۱۰ـ۳ تغییرات در pH طی تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی

| حجم NaOH, mL | ۰۰ر۵۰ mL از ۱۰۰۰ر۰ M HOAc با ۱۰۰۰ر۰ M NaOH تیتر می‌شود | ۰۰ر۵۰ mL از ۰۰۱۰۰۰ر۰ M HOAc با ۰۰۱۰۰۰ر۰ M NaOH تیتر می‌شود |
|---|---|---|
| ۰۰ر۰ | ۸۸ر۲ | ۹۱ر۳ |
| ۰۰ر۱۰ | ۱۶ر۴ | ۳۰ر۴ |
| ۰۰ر۲۵ | ۷۶ر۴ | ۸۰ر۴ |
| ۰۰ر۴۰ | ۳۶ر۵ | ۳۸ر۵ |
| ۰۰ر۴۹ | ۴۵ر۶ | ۴۶ر۶ |
| ۹۰ر۴۹ | ۴۶ر۷ | ۴۷ر۷ |
| ۰۰ر۵۰ | ۷۳ر۸ | ۷۳ر۷ |
| ۱۰ر۵۰ | ۰۰ر۱۰ | ۰۹ر۸ |
| ۰۰ر۵۱ | ۰۰ر۱۱ | ۰۰ر۹ |
| ۰۰ر۶۰ | ۹۶ر۱۱ | ۹۶ر۹ |
| ۰۰ر۷۵ | ۳۰ر۱۲ | ۳۰ر۱۰ |

هستند. سهم دومی کوچک است، زیرا اضافی باز قوی، تشکیل هیدروکسید از واکنش یون استات با آب را پس می‌زند. این واقعیت هنگامی آشکار می‌شود که توجه کنیم غلظت یون هیدروکسید در نقطه هم‌ارزی تنها $۵٫۳۴ \times ۱۰^{-۶}$ M است؛ هنگامی‌که باز اضافی افزوده شود، سهم واکنش یون استات حتی کوچکتر می‌شود. بنابراین،

$$[\mathrm{OH^-}] \cong c_{\mathrm{NaOH}} = \frac{۵۰٫۱۰\ \mathrm{mL} \times ۰٫۱۰۰۰\ \mathrm{M} - ۵۰٫۰۰\ \mathrm{mL} \times ۰٫۱۰۰۰\ \mathrm{M}}{۱۰۰٫۰\ \mathrm{mL}}$$

$$= ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}\mathrm{M}$$

$$\mathrm{pH} = ۱۴٫۰۰ - (-\log ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}) = ۱۰٫۰۰$$

---

در نقطهٔ وسط خنثی‌سازی در تیتراسیون اسید ضعیف، $[\mathrm{H_3O^+}] = K_a$ یا $\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a$.

در نقطهٔ وسط خنثی‌سازی در تیتراسیون باز ضعیف، $[\mathrm{OH^-}] = K_b$ یا $\mathrm{pOH} = \mathrm{p}K_b$.

---

توجه کنید که منحنی تیتراسیون اسید ضعیف با باز قوی در ناحیهٔ کمی بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، مشابهٔ منحنی تیتراسیون برای یک اسید قوی یا باز قوی است.

**منحنی تیتراسیون برای اسید قوی و ضعیف با باز قوی کمی بعد از نقطهٔ هم‌ارزی یکسان است. این امر برای تیتراسیون باز قوی و ضعیف با اسید قوی نیز صادق است.**

توجه کنید که غلظت تجزیه‌ای اسید و باز مزدوج هنگامی که نصف اسید خنثی شود، (در مثال ۱۰ـ۵، بعد از افزایش دقیقاً ۲۵٫۰۰ mL باز)، برابر است. بنابراین، این عبارتها یکدیگر را در رابطهٔ ثابت تعادل حذف می‌کنند و غلظت یون هیدرونیوم از نظر عددی برابر با ثابت تفکیک است. به همین نحو، در تیتراسیون یک باز ضعیف، غلظت یون هیدروکسید در نقطهٔ وسط منحنی تیتراسیون، از نظر عددی برابر با ثابت تفکیک باز است. علاوه براین، ظرفیت بافری هر یک از این محلولها در این نقطه ماکسیمم است.

**نکتهٔ ۱۰ـ٦**

**تعیین ثابت تفکیک اسیدها و بازهای ضعیف**

ثابت تفکیک اسیدهای ضعیف و بازهای ضعیف اغلب با نظارت pH محلول هنگام تیتراسیون اسید با باز مورد نظر تعیین می‌شود. یک pHسنج و یک الکترود شیشه‌ای برای اندازه‌گیریها به‌کار برده می‌شود. برای اسید، pH اندازه‌گیری‌شده، هنگامی‌که دقیقاً نصف اسید خنثی شود، از نظر عددی برابر با $pK_a$ است. برای باز، pH در وسط خنثی‌سازی را باید به pOH تبدیل کرد که برابر با $pK_b$ خواهد بود.

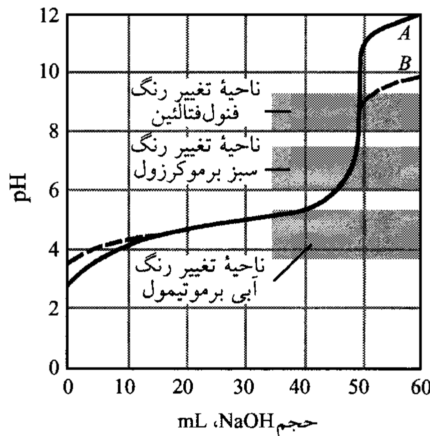
## ۱۰ د ـ ۱. اثر غلظت

ستونهای دوم و سوم جدول ۱۰ـ۳ حاوی داده‌های pH برای تیتراسیون ۰٫۱۰۰۰ M و ۰٫۰۰۱۰۰۰ M استیک‌اسید با محلولهای سدیم‌هیدروکسید با همان دو غلظت است. جهت به دست آوردن داده‌ها برای اسید رقیقتر، هیچ‌یک از تقریبهای نشان داده شده در مثال ۱۰ـ۵ معتبر نبود و معادلهٔ درجه دوم را باید حل کرد.

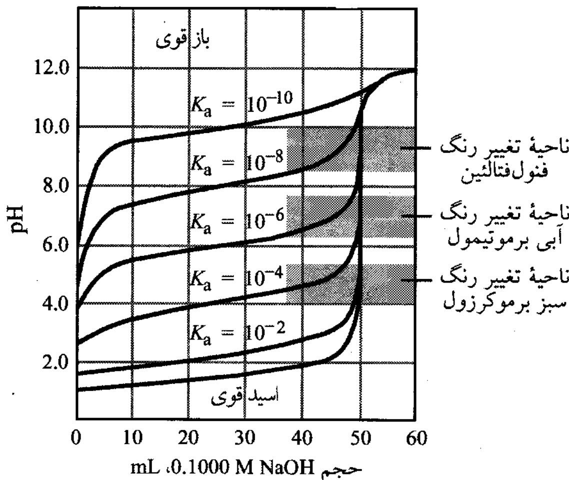
نمودار داده‌های جدول ۱۰ـ۳ در شکل ۱۰ـ۶ نشان داده شده است. توجه کنید که برای محلولهای رقیقتر، مقادیر pH آغازی بزرگتر و pH نقطهٔ هم‌ارزی کوچکتر است. با وجود این، در حجمهای متوسطی از تیترکننده، به علت اثر بافرکنندگی سیستم استیک‌اسید / سدیم‌استات که در این ناحیه غالب است، مقادیر pH تنها تفاوت کمی با یکدیگر دارند. این واقعیت که pH بافرها عمدتاً مستقل از رقّت است به طور شمایی در شکل ۱۰ـ۶ نشان داده شده است.

## ۱۰ د ـ ۲. اثر کامل‌شدن واکنش

منحنی تیتراسیون محلولهای ۰٫۱۰۰۰ M اسیدهای با ثابتهای تفکیک متفاوت در شکل ۱۰ـ۷




**شکل ۱۰ـ۶.** منحنی برای تیتراسیون استیک اسید با سدیم هیدروکسید. *A*: ۰ر۱۰۰۰ M اسید با ۰ر۱۰۰۰ M باز. *B*: ۰ر۰۰۱۰۰۰ M باز با ۰ر۰۰۱۰۰۰ M باز.




**شکل ۱۰ـ۷.** اثر قدرت اسید بر منحنیهای تیتراسیون. هر منحنی تیتراسیون ۵۰ر۰ mL از ۰ر۱۰۰۰ M اسید با ۰ر۱۰۰۰ M NaOH را نشان می‌دهد.

نشان داده شده است. توجه کنید که تغییر pH در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی، با ضعیفترشدن اسید، یعنی ناکاملتربودن واکنش بین اسید و باز، کوچکتر می‌شود. اثر غلظت واکنش‌دهنده‌ها و کامل‌بودن واکنش، که مشابه این اثرها بر تیتراسیون اسیدهای قوی نشان داده‌شده در شکل ۱۰ـ۳ است، در

شکلهای ۱۰-۶ و ۱۰-۷ نشان داده شده است.

### ۱۰ د ـ ۳. انتخاب شناساگر؛ عملی‌بودن تیتراسیون

با توجه به شکلهای ۱۰-۶ و ۱۰-۷ به‌وضوح مشخص است که انتخاب شناساگر برای تیتراسیون یک اسید ضعیف در مقایسه با یک اسید قوی محدودتر است. مثلاً، با توجه به شکل ۱۰-۶ آشکار است که سبز برموکرزول برای تیتراسیون M ۰٫۱۰۰۰ استیک‌اسید کاملاً نامناسب است. آبی برموتیمول نیز رضایت‌بخش نیست، زیرا تغییر رنگ کامل آن در گستره‌ای از حدود 47 mL تا 50 mL از باز M ۰٫۱۰۰۰ رخ می‌دهد. از طرف دیگر، شناساگری که تغییر رنگی در ناحیهٔ بازی نشان دهد، مانند فنول‌فتالئین، باید نقطهٔ پایانی تیزی با حداقل خطای تیتراسیون در اختیار بگذارد.

تغییر pH نقطهٔ پایانی مربوط به تیتراسیون M ۰٫۰۰۱۰۰۰ استیک‌اسید (منحنی $B$ شکل ۱۰-۶) به‌حدی کوچک است که بدون توجه به شناساگر، احتمالاً خطای تیتراسیون قابل توجهی وارد می‌شود. با وجود این، با استفاده از شناساگری با گسترهٔ تغییر رنگ بین گسترهٔ تغییر رنگ فنول‌فتالئین و آبی‌برموتیمول همراه با یک استاندارد مناسب مقایسهٔ رنگ، می‌توان نقطهٔ پایانی در این تیتراسیون را با تکرارپذیری چند درصد نسبی تعیین کرد.

مسائل مشابهٔ به وجود آمده در اثر کاهش قدرت اسید مورد تیتراسیون در شکل ۱۰-۷ نشان داده شده است. در صورتی که یک استاندارد مناسب مقایسهٔ رنگ در دسترس باشد، دقّتی در حدود ±2 ppt می‌توان در تیتراسیون محلول M ۰٫۱۰۰۰ یک اسید با ثابت تفکیک $10^{-8}$ به دست آورد. در مورد محلولهای غلیظتر، اسیدهای تا حدی ضعیفتر را می‌توان با دقت مناسب تیتر کرد.

## ۱۰ هـ. منحنی تیتراسیون باز ضعیف

به دست آوردن منحنی تیتراسیون برای یک باز ضعیف مشابهٔ یک اسید ضعیف است.

**مثال ۱۰-۶**

mL ۵۰٫۰۰ از M NaCN ۰٫۰۵۰۰ با M HCl ۰٫۱۰۰۰ تیتر می‌شود. واکنش به صورت زیر است

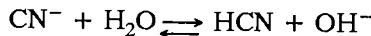


$$CN^- + H_3O^+ \rightleftharpoons HCN + H_2O$$

pH را بعد از افزایش (الف) ۰٫۰۰؛ (ب) ۱۰٫۰۰؛ (ج) ۲۵٫۰۰؛ و (د) mL ۲۶٫۰۰ اسید محاسبه کنید.

**(الف) pH آغازی**

pH محلول NaCN را می‌توان با روش نشان داده‌شده در مثال ۳ـ۱۰ به دست آورد.



$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$$

$$K_b = \frac{[OH^-][HCN]}{[CN^-]} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۶٫۲ \times ۱۰^{-۱۰}} = ۱٫۶۱ \times ۱۰^{-۵}$$

$$[OH^-] = [HCN]$$

$$[CN^-] = c_{NaCN} - [OH^-] \cong c_{NaCN} = ۰٫۰۵۰۰$$

با جایگزین‌کردن در رابطهٔ ثابت تفکیک و نوآرایی خواهیم داشت

$$[OH^-] = \sqrt{K_b\, c_{NaCN}} = \sqrt{۱٫۶۱ \times ۱۰^{-۵} \times ۰٫۰۵۰۰} = ۸٫۹۷ \times ۱۰^{-۴}$$

$$pH = ۱۴٫۰۰ - (-\log ۸٫۹۷ \times ۱۰^{-۴}) = ۱۰٫۹۵$$

**(ب) pH بعد از افزایش mL ۱۰٫۰۰ واکنشگر**

$$c_{NaCN} = \frac{۵۰٫۰۰ \times ۰٫۰۵۰۰ - ۱۰٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰}{۶۰٫۰۰} = \frac{۱٫۵۰۰}{۶۰٫۰۰}\,M$$

$$c_{HCN} = \frac{۱۰٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰}{۶۰٫۰۰} = \frac{۱٫۰۰۰}{۶۰٫۰۰}\,M$$

سپس این مقادیر را در رابطهٔ ثابت تفکیک اسید HCN قرار می‌دهیم تا $[H_3O^+]$ مستقیماً به دست آید:

$$[H_3O^+] = \frac{۶٫۲ \times ۱۰^{-۱۰} \times (۱٫۰۰۰ / \cancel{۶۰٫۰۰})}{۱٫۵۰۰ / \cancel{۶۰٫۰۰}} = ۴٫۱۳ \times ۱۰^{-۱۰}$$

$$pH = -\log ۴٫۱۳ \times ۱۰^{-۱۰} = ۹٫۳۸$$

**(ج) pH بعد از افزایش mL ۲۵٫۰۰ واکنشگر**

این حجم متناظر با نقطهٔ هم‌ارزی است، جایی که حل‌شدهٔ اصلی اسید ضعیف HCN است. بنابراین،

$$c_{HCN} = \frac{۲۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰}{۷۵٫۰۰} = ۰٫۰۳۳۳۳\ M$$

با استفاده از معادلهٔ ۳ـ۲۰ خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = \sqrt{K_a\, c_{HCN}} = \sqrt{۶٫۲ \times ۱۰^{-۱۰} \times ۰٫۰۳۳۳۳} = ۴٫۴۵ \times ۱۰^{-۶}$$

$$pH = -\log ۴٫۵۵ \times ۱۰^{-۶} = ۵٫۳۴$$

**(د) pH بعد از افزایش ۲۶٫۰۰ mL واکنشگر**

حال اضافی اسید قوی تفکیک HCN را به حدی پس می‌زند که سهم آن در pH ناچیز است. بنابراین

$$[H_3O^+] = c_{HCl} = \frac{۲۶٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰ - ۵۰٫۰۰ \times ۰٫۰۵۰۰}{۷۶٫۰۰} = ۱٫۳۲ \times ۱۰^{-۳}$$

$$pH = -\log ۱٫۳۲ \times ۱۰^{-۳} = ۲٫۸۸$$

منحنیهای نظری برای یک سری از بازهای ضعیف با قدرت متفاوت در شکل ۱۰ـ۸ نشان داده شده است. به‌وضوح، برای تیتراسیون بازهای ضعیف باید شناساگرهایی با گسترهٔ تغییر رنگ *اسیدی* به‌کار برده شوند.

---

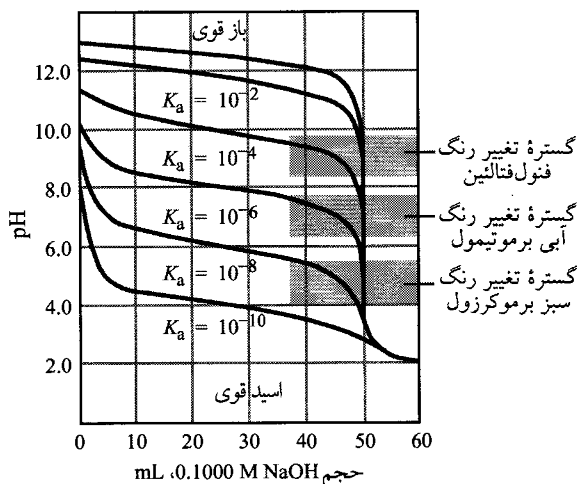
**هنگام تیتراسیون یک باز ضعیف، یک شناساگر با گسترهٔ تغییر رنگ اسیدی به‌کار برده می‌شود. هنگام تیتراسیون یک اسید ضعیف، شناساگر باید گسترهٔ تغییر رنگ بازی داشته باشد.**

---

## ۱۰ و. ترکیب محلولهای بافر به صورت تابع از pH

تغییراتی که در ترکیب محلولی از اسید ضعیف با باز ضعیف هنگام تیترشدن روی می‌دهند گاهی اوقات جالب توجه‌اند و می‌توان آنها را با رسم‌کردن غلظت نسبی اسید ضعیف و همچنین غلظت نسبی باز مزدوج آن به صورت تابعی از pH محلول مجسم ساخت. این غلظتهای نسبی را *مقادیر آلفا* می‌نامند. مثلاً، اگر $c_T$ را برابر مجموع غلظت تجزیه‌ای استیک‌اسید و سدیم‌استات در نظر بگیریم، در هر نقطه‌ای از منحنی تیتراسیون به دست آمده در مثال ۱۰ـ۵، می‌توان نوشت،

$$c_T = c_{HOAc} + c_{NaOAc} \quad (۱۰\text{-}۱۲)$$




**شکل ۱۰ـ۸.** اثر قدرت باز بر منحنیهای تیتراسیون. هر منحنی تیتراسیون mL ۵۰ر۰ از M ۱۰۰۰ر۰ باز را با M HCl ۱۰۰۰ر۰ نشان می‌دهد.

سپس می‌توان $\alpha_0$ را به صورت زیر

$$\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} \qquad (۱۰\text{-}۱۳)$$

و $\alpha_1$ را به صورت زیر تعریف کرد

$$\alpha_1 = \frac{[OAc]}{c_T} \qquad (۱۰\text{-}۱۴)$$

مقادیر آلفا نسبتهای بدون واحدند. مجموع تمام مقادیر آلفا برای یک ترکیب داده شده باید برابر واحد باشد. یعنی

$$\alpha_0 + \alpha_1 = 1$$

مقادیر آلفا توسط تنها $[H_3O^+]$ و $K_a$ تعیین می‌شوند و مستقل از $c_T$ اند. جهت به دست‌آوردن رابطه‌ای برای $\alpha_0$، رابطهٔ ثابت تفکیک را به صورت زیر نوآرایی می‌کنیم:

$$[OAc^-] = \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]}$$

با توجه به ملاحظات موازنهٔ جرم می‌توان نوشت:

$$c_T = [HOAc] + [OAc^-] \qquad (۱۵-۱۰)$$

با جایگزینی معادلهٔ قبلی در معادلهٔ ۱۰-۱۶، خواهیم داشت

$$c_T = [HOAc] + \frac{K_a[HOAc]}{[H_3O^+]} = [HOAc]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{[H_3O^+]}\right)$$

در اثر نوآرایی خواهیم داشت

$$\frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

ولی طبق تعریف $[HOAc]/c_T = \alpha_0$ (معادلهٔ ۱۰-۱۴) یا

$$\boxed{\alpha_0 = \frac{[HOAc]}{c_T} = \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}} \qquad (۱۶-۱۰)$$

جهت به دست آوردن رابطه‌ای برای $\alpha_1$، رابطهٔ ثابت تفکیک را به صورت زیر نوآرایی می‌کنیم

$$[HOAc] = \frac{[H^3O^+][OAc^-]}{K_a}$$

با جایگزینی در معادلهٔ ۱۰-۱۶، خواهیم داشت:

$$c_T = \frac{[H^3O^+][OAc^-]}{K_a} + [OAc^-] = [OAc^-]\left(\frac{[H_3O^+] + K_a}{K_a}\right)$$

نوآرایی این معادله، $\alpha_1$ راکه طبق معادلهٔ ۱۰-۱۵ تعریف شده است به دست می‌دهد

$$\boxed{\alpha_1 = \frac{[OAc^-]}{c_T} = \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}} \qquad (۱۷-۱۰)$$

توجه کنید که مخرج در معادله‌های ۱۰-۱۷ و ۱۰-۱۸ یکی است.

یا اینکه،

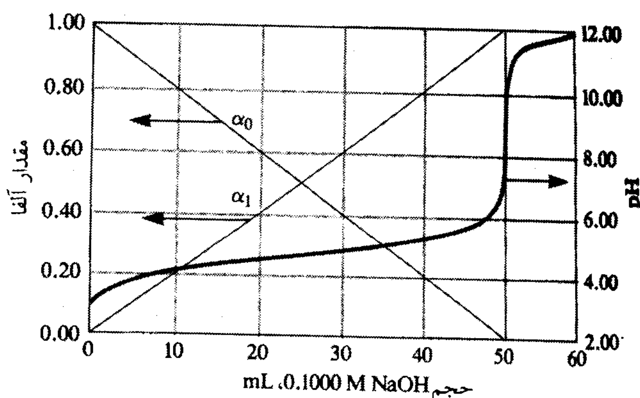
$$\alpha_1 = 1 - \alpha_0$$

$$= 1 - \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

$$= \frac{[H_3O^+] + K_a - [H_3O^+]}{[H_3O^+] + K_a}$$

$$= \frac{K_a}{[H_3O^+] + K_a}$$

خطهای مستقیم پر با علامتهای $\alpha_0$ و $\alpha_1$ در شکل ۱۰-۹، با معادله‌های ۱۰-۱۷ و ۱۰-۱۸ و با استفاده از مقادیر $[H_3O^+]$ نشان داده شده در ستون ۲ جدول ۱۰-۳ محاسبه شدند. منحنی واقعی تیتراسیون به صورت خط خمیده در شکل ۱۰-۹ نشان داده شده است. توجه کنید که در آغاز تیتراسیون $\alpha_0$ تقریباً ۱ (۹۸۷ر۰) است و می‌رساند که ۹۸٫۷٪ گونه‌های حاوی استات به صورت HOAc و تنها ۱٫۳٪ به صورت $OAc^-$ وجود دارد. در نقطهٔ هم‌ارزی، $\alpha_0$ به $1{,}1 \times 10^{-4}$ کاهش می‌یابد و $\alpha_1$ به ۱ نزدیک می‌شود. بنابراین، تنها حدود ۰٫۰۱۱٪ گونه‌های حاوی استات HOAc است. توجه کنید که چنانچه نصف اسید خنثی شود (۲۵٫۰۰ mL)، $\alpha_0$ و $\alpha_1$ هر یک برابر ۵ر۰ است.




**شکل ۱۰-۹.** خطهای مستقیم تغییر در مقادیر نسبی HOAc ($\alpha_0$) و $OAc^-$ ($\alpha_1$) را طی تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M استیک اسید نشان می‌دهند. خط خمیده منحنی تیتراسیون سیستم است.

## ۱۰ ز. سؤالات و مسائل

*۱۰-۱. منحنیهای تیتراسیون $NaOH$ M ۱۰ر۰ و $NH_3$ M ۱۰ر۰ را با $HCl$ M ۱۰ر۰ درنظر بگیرید.

(الف) تفاوت بین دو منحنی را در تیتراسیون شرح دهید.

(ب) در چه جنبه‌ای دو منحنی متمایز ناپذیرند؟

۱۰-۲. چه عواملی بر تیزی نقطهٔ پایانی در تیتراسیون اسید/باز مؤثرند؟

*۱۰-۳. چرا شناساگر اسید/باز نوعی تغییر رنگ خود را در گستره‌ای در حدود ۲ واحد pH نشان می‌دهد؟

۱۰-۴. چه متغیرهایی می‌توانند باعث جابه‌جایی گسترهٔ pH شناساگر شوند؟

*۱۰-۵. چرا واکنشگرهای استاندارد به‌کار رفته در تیتراسیونهای خنثی‌سازی، به جای اسید و باز ضعیف، اسید و باز قوی‌اند؟

۱۰-۶. محلول بافر و خواص آن چیست؟

*۱۰-۷. ظرفیت بافر را تعریف کنید.

۱۰-۸. کدام یک از مخلوطهای زیر ظرفیت بافر بزرگتری دارد:

(الف) مخلوط حاوی ۱۰۰ر۰ مول از $NH_3$ و ۲۰۰ر۰ مول از $NH_4Cl$؛ یا

(ب) مخلوط حاوی ۰۵۰۰ر۰ مول $NH_3$ و ۱۰۰ر۰ مول $NH_4Cl$؟

*۱۰-۹. محلولهای تهیه‌شدهٔ زیر را درنظر بگیرید:

(الف) انحلال ۰۰ر۸ میلی‌مول از $NaOAc$ در mL ۲۰۰ از $HOAc$ M ۱۰۰ر۰

(ب) افزایش mL ۱۰۰ از $NaOH$ M ۰۵۰۰ر۰ به mL ۱۰۰ از $HOAc$ M ۱۷۵ر۰

(ج) افزایش mL ۰ر۴۰ از $HCl$ M ۱۲۰۰ر۰ به mL ۰ر۱۶۰ از $NaOAc$ M ۰۴۲۰ر۰

در چه جنبه‌هایی این محلولها مشابه‌اند؟ چه تفاوتی با یکدیگر دارند؟

۱۰-۱۰. با توجه به پیوست ۲ یک زوج اسید/باز مناسب برای تهیهٔ بافری با pH های زیر در نظر بگیرید:

*(الف) ۵ر۳ (ب) ۶ر۷ *(ج) ۳ر۹ (د) ۱ر۵

۱۰-۱۱. چه حل‌شده‌ای نقطهٔ پایانی تیزتری در تیتراسیون با $HCl$ M ۱۰ر۰ در اختیار قرار می‌دهد؟

*(الف) $NaOCl$ M ۱۰ر۰ یا M ۱ر۰ هیدروکسیل‌آمین؟

(ب) $NH_3$ M ۱۰ر۰ یا M ۱۰ر۰ سدیم فنولات؟

*(ج) M ۱۰ر۰ متیل‌آمین یا M ۱۰ر۰ هیدروکسیل‌آمین؟

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

(د) ۱۰ر۰ M هیدرازین یا ۱۰ر۰ M NaCN؟

۱۰ـ۱۲. چه حل‌شده‌ای نقطهٔ پایانی تیزتری در تیتراسیون با ۱۰ر۰ M NaOH در اختیار قرار می‌دهد:

*(الف) ۱۰ر۰ M نیترو اسید یا ۱۰ر۰ M یدیک اسید؟

(ب) ۱۰ر۰ M آنیلیم هیدروکلرید ($C_6H_5NH_3Cl$) یا ۱۰ر۰ M بنزوییک اسید؟

*(ج) ۱۰ر۰ M هیدروکلرو اسید یا ۱۰ر۰ M پیرویک اسید؟

(د) ۱۰ر۰ M سالیسیلیک اسید یا ۱۰ر۰ M استیک اسید؟

۱۰ـ۱۳. قبل از به‌کارگیری گستردهٔ الکترودهای شیشه‌ای و pH سنجها، pH اغلب با اندازه‌گیری غلظت شکلهای اسید و باز شناساگر به طریقهٔ رنگ‌سنجی تعیین می‌شد. در صورتی که آبی برموتیمول به درون محلول وارد شود و نسبت غلظت شکل اسید به باز برابر ۴۳ر۱ به دست آید، pH محلول چه خواهد بود؟

*۱۰ـ۱۴. از روش تشریح‌شده در ۱۰ـ۱۳ برای تعیین pH با سبز برموکرزول به عنوان شناساگر استفاده شد. نسبت غلظت شکل اسید به باز شناساگر ۶۴ر۱ بود. pH محلول را محاسبه کنید.

۱۰ـ۱۵. مقادیر $K_w$ در ۰ °C، ۵۰ °C و ۱۰۰ °C، به ترتیب $۱۴\text{ر}۱ \times ۱۰^{-۱۵}$، $۴۷\text{ر}۵ \times ۱۰^{-۱۴}$، و $۹\text{ر}۴ \times ۱۰^{-۱۳}$ است. pH را برای یک محلول خنثی در هر یک از این دماها محاسبه کنید.

۱۰ـ۱۶. $pK_w$ را در دماهای زیر محاسبه کنید:

*(الف) ۰ °C (ب) ۵۰ °C (ج) ۱۰۰ °C

۱۰ـ۱۷. pH محلول $۰۰\text{ر}۱ \times ۱۰^{-۲}$ M NaOH را در دماهای زیر محاسبه کنید:

*(الف) ۰ °C (ب) ۵۰ °C (ج) ۱۰۰ °C

*۱۰ـ۱۸. pH یک محلول آبی که ٪۰ر۱۴ (وزنی) نسبت به HCl است و چگالی آن ۰۵۴ر۱ g/mL است چه مقدار است؟

۱۰ـ۱۹. pH محلولی را که حاوی ٪۰۰ر۹ (w/w) نسبت به NaOH است و چگالی آن ۰۹۸ر۱ g/mL است محاسبه کنید.

*۱۰ـ۲۰. pH محلولی که $۰\text{ر}۲ \times ۱۰^{-۸}$ M نسبت به NaOH است چه خواهد بود؟
(**راهنمایی:** در چنین محلول رقیقی باید شرکت $H_2O$ در غلظت یون هیدروکسید را در نظر بگیرید).

۱۰ـ۲۱. pH محلول $۰\text{ر}۲ \times ۱۰^{-۸}$ M HCl چیست؟

*۱۰ـ۲۲. pH محلولی که بعد از مخلوط‌کردن ۰ر۲۰ mL از ۲۰۰۰ر۰ M HCl با ۰ر۲۵ mL از هر یک از محلولهای زیر حاصل می‌شود چیست:

(الف) آب‌مقطر؟

(ب) ۰٫۱۳۲ M $AgNO_3$؟

(ج) ۰٫۱۳۲ M NaOH؟

(د) ۰٫۱۳۲ M $NH_3$؟

(ه) ۰٫۲۳۲ M NaOH؟

۱۰-۲۳. pH محلولی که بعد از مخلوط کردن ۰٫۱۰۲ g از $Mg(OH)_2$ با محلولهای زیر حاصل می‌شود چیست:

(الف) ۷۵٫۰ mL از ۰٫۰۶۰۰ M HCl؟

(ب) ۱۵٫۰ mL از ۰٫۰۶۰۰ M HCl؟

(ج) ۳۰٫۰ mL از ۰٫۰۶۰۰ M HCl؟

(د) ۳۰٫۰ mL از ۰٫۰۶۰۰ M $MgCl_2$؟

*۱۰-۲۴. غلظت یون هیدرونیوم و pH محلولی را که نسبت به HCl، ۰٫۰۵۰۰ M است، محاسبه کنید:

(الف) از فعالیتها صرفنظر کنید.

(ب) از فعالیتها استفاده کنید.

۱۰-۲۵. غلظت یون هیدرونیوم و pH محلول ۰٫۰۱۶۷ M $Ba(OH)_2$ را محاسبه کنید:

(الف) از فعالیتها صرفنظر کنید.

(ب) از فعالیتها استفاده کنید.

*۱۰-۲۶. pH محلول HOCl را که (الف) $1.00 \times 10^{-1}$ M، (ب) $1.00 \times 10^{-2}$ M، (ج) $1.00 \times 10^{-4}$ M است محاسبه کنید.

۱۰-۲۷. pH محلول NaOCl را که (الف) $1.00 \times 10^{-1}$ M، (ب) $1.00 \times 10^{-2}$ M، (ج) $1.00 \times 10^{-4}$ M است محاسبه کنید.

*۱۰-۲۸. pH محلول آمونیاک را (الف) که $1.00 \times 10^{-1}$ M، (ب) $1.00 \times 10^{-2}$ M، (ج) $1.00 \times 10^{-4}$ M است محاسبه کنید.

۱۰-۲۹. pH محلول $NH_4Cl$ را که (الف) $1.00 \times 10^{-1}$ M، (ب) $1.00 \times 10^{-2}$ M، (ج) $1.00 \times 10^{-4}$ M است محاسبه کنید.

*۱۰-۳۰. pH محلولی را که در آن غلظت پیپریدین (الف) $1.00 \times 10^{-1}$ M، (ب) $1.00 \times 10^{-2}$ M، (ج) $1.00 \times 10^{-4}$ M است محاسبه کنید.

۱۰-۳۱. pH محلول یدیک اسید را که (الف) $1.00 \times 10^{-1}$ M، (ب) $1.00 \times 10^{-2}$ M، (ج) $1.00 \times 10^{-4}$ M است محاسبه کنید.

*۱۰-۳۲. pH محلولی را که به صورت زیر تهیه می‌شود، محاسبه کنید:

(الف) انحلال g ۰٫۴۳ لاکتیک اسید در آب و رقیق‌کردن تا mL ۵۰۰

(ب) رقیق‌کردن mL ۲۵٫۰ از محلول در (الف) تا mL ۲۵۰

(ج) رقیق‌کردن mL ۱۰٫۰ از محلول در (ب) تا L ۱٫۰۰

۱۰ـ۳۳. pH محلولی را که به صورت زیر تهیه می‌شود، محاسبه کنید.

(الف) انحلال g ۱٫۰۵ از پیکریک اسید، $(NO_2)_3C_6H_2OH$ (۲۲۹٫۱۱ g/mol) در mL ۱۰۰ آب

(ب) رقیق‌کردن mL ۱۰٫۰ از محلول (الف) تا mL ۱۰۰

(ج) رقیق‌کردن mL ۱۰٫۰ از محلول (ب) تا L ۱٫۰۰

*۱۰ـ۳۴. pH محلول حاصل را هنگامی‌که mL ۲۰٫۰ از M ۰٫۲۰۰ فرمیک اسید به صورتهای زیر مورد عمل قرار می‌گیرد محاسبه کنید:

(الف) با آب مقطر تا mL ۴۵٫۰ رقیق می‌شود.

(ب) با mL ۲۵٫۰ از M NaOH ۰٫۱۶۰ مخلوط می‌شود.

(ج) با mL ۲۵٫۰ از M NaOH ۰٫۲۰۰ مخلوط می‌شود.

(د) با mL ۲۵٫۰ از M ۰٫۲۰۰ سدیم فرمات مخلوط می‌شود.

۱۰ـ۳۵. pH محلول حاصل را هنگامی‌که mL ۴۰٫۰ از M $NH_3$ ۰٫۱۰۰ به صورت زیر مورد عمل قرار می‌گیرد محاسبه کنید:

(الف) با آب مقطر تا mL ۶۰٫۰ رقیق می‌شود.

(ب) با mL ۲۰٫۰ از محلول M HCl ۰٫۲۰۰ مخلوط می‌شود.

(ج) با mL ۲۰٫۰ از محلول M HCl ۰٫۲۵۰ مخلوط می‌شود.

(د) با mL ۲۰٫۰ از محلول M $NH_4Cl$ ۰٫۲۰۰ مخلوط می‌شود.

(هـ) با mL ۲۰٫۰ از محلول M HCl ۰٫۱۰۰ مخلوط می‌شود.

۱۰ـ۳۶. محلولی M ۰٫۰۵۰۰ نسبت به $NH_4Cl$ و M ۰٫۰۳۰۰ نسبت به $NH_3$ است. غلظت $OH^-$ و pH آن را محاسبه کنید.

(الف) از فعالیتها صرفنظر کنید.

(ب) فعالیتها را درنظر بگیرید.

*۱۰ـ۳۷. pH محلولی که به صورت زیر تهیه می‌شود چیست:

(الف) انحلال g ۹٫۲۰ از لاکتیک اسید (۹۰٫۰۸ g/mol) و g ۱۱٫۱۵ از سدیم لاکتاک (۱۱۲٫۰۶ g/mol) در آب و رقیق‌کردن تا L ۱٫۰۰؟

(ب) M ۰٫۰۵۵۰ نسبت به استیک اسید و M ۰٫۰۱۱۰ نسبت به سدیم استات؟

(ج) انحلال g ۳٫۰۰ از سالیسیلیک اسید، $C_6H_4(OH)COOH$ (۱۳۸٫۱۲ g/mol) در mL ۵۰٫۰ از M NaOH ۰٫۱۱۳۰ و رقیق‌کردن تا mL ۵۰۰٫۰؟

(د) $M$ ۱۰۰ر۰ نسبت به پیکریک اسید و $M$ ۱۰۰ر۰ نسبت به سدیم پیکرات؟

۱۰ـ۳۸. pH محلولی که به طریق زیر تهیه می‌شود چیست:

(الف) حل‌کردن $g$ ۳۰ر۳ از $(NH_4)_2SO_4$ در آب افزایش $mL$ ۱۲۵ر۰ از $M\,NaOH$ ۱۰۱۱ر۰ و رقیق‌کردن تا $mL$ ۵۰۰ر۰؟

(ب) $M$ ۱۲۰ر۰ نسبت به پیپریدین و $M$ ۰۸۰ر۰ نسبت به نمک کلرید آن؟

(ج) $M$ ۰۵۰ر۰ نسبت به اتیل‌آمین و $M$ ۱۶۷ر۰ نسبت به نمک کلرید آن؟

(د) حل‌کردن $g$ ۳۲ر۲ از آنیلین ($g/mol$ ۱۳ر۹۳) در$mL$ ۱۰۰ از$M\,HCL$ ۲۰۰ر۰ و رقیق‌کردن آن به $mL$ ۲۵۰ر۰؟

۱۰ـ۳۹. تغییر در pH راکه در هر یک از محلولهای فهرست‌شده در زیر، در نتیجهٔ رقیق‌کردن ده برابر با آب رخ می‌دهد، محاسبه کنید:

*(الف) $H_2O$

(ب) $M\,HCL$ ۰۵۰۰ر۰

*(ج) $M\,NaOH$ ۰۵۰۰ر۰

(د) $M\,CH_3COOH$ ۰۵۰۰ر۰

*(هـ) $M\,CH_3COONa$ ۰۵۰۰ر۰

(و) $M\,CH_3COONa$ ۰۵۰۰ر۰ + $M\,CH_3COOH$ ۰۵۰۰ر۰

*(ز) $M\,CH_3COONa$ ۵۰۰ر۰ + $M\,CH_3COOH$ ۵۰۰ر۰

*۱۰ـ۴۰. تغییر در pH راکه هنگام افزایش ۰۰ر۱ میلی مول از یک اسید قوی بـه $mL$ ۱۰۰ از محلولهای فهرست‌شده در مسئلهٔ ۱۰ـ۳۹ رخ می‌دهد، محاسبه کنید.

*۱۰ـ۴۱. تغییر در pH راکه هنگام افزایش ۰۰ر۱ میلی‌مول از یک باز قـوی بـه $mL$ ۱۰۰ از محلولهای فهرست‌شده در مسئلهٔ ۱۰ـ۳۹ رخ می‌دهد، محاسبه کنید.

۱۰ـ۴۲. تغییر در pH را تا سه رقم بعد از اعشار که هنگام افزایش ۵۰۰ر۰ میلی‌مول از یک اسید قوی به $mL$ ۱۰۰ از محلولهای زیر رخ می‌دهد، محاسبه کنید:

(الف) $M$ ۲۰۰ر۰ لاکتیک اسید به اضافهٔ $M$ ۰۸۰۰ر۰ سدیم لاکتات

*(ب) $M$ ۰۸۰۰ر۰ لاکتیک اسید به اضافهٔ $M$ ۲۰۰ر۰ سدیم لاکتات

(ج) $M$ ۰۵۰۰ر۰ لاکتیک اسید به اضافهٔ $M$ ۰۵۰۰ر۰ سدیم لاکتات

*۱۰ـ۴۳. چه وزنی از سدیم فرمات باید به $mL$ ۴۰۰ از $M$ ۰۰ر۱ فرمیک اسید اضافه کنیم تا محلول بافری با ۵۰ر۳ = pH به دست آید؟

۱۰ـ۴۴. چه وزنی از سدیم گلیکولات باید به $mL$ ۳۰۰ از $M$ ۰۰ر۱ گلیکولیک اسید اضافه کنیم تا محلول بافری با ۰۰ر۴ = pH به دست آید؟

*۱۰ـ۴۵. چه حجمی از$M\,HCL$ ۲۰۰ر۰ باید به $mL$ ۲۵۰ از $M$ ۳۰۰ر۰ سدیم مندلات اضافه

کنیم تا بافری با pH = ۳٫۳۷ به دست آید؟

۱۰ـ۴۶. چه حجمی از ۰٫۲۰۰ M NaOH باید به ۳۰۰ mL از ۰٫۱۰۰ M گلیکولیک اسید اضافه کنیم تا محلول بافری با pH = ۴٫۰۰ به دست آید؟

*۱۰ـ۴۷. ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M NaOH با ۰٫۱۰۰۰ M HCL تیتر می‌شود. pH محلول را بعد از افزایش ۰٫۰۰، ۱۰٫۰۰، ۲۵٫۰۰، ۴۰٫۰۰، ۴۵٫۰۰، ۴۹٫۰۰، ۵۰٫۰۰، ۵۱٫۰۰، ۵۵٫۰۰ و ۶۰٫۰۰ mL از اسید محاسبه و منحنی تیتراسیون را از این داده‌ها تهیه کنید.

*۱۰ـ۴۸. در تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۰۰ M فرمیک‌اسید با ۰٫۱۰۰۰ M KOH، خطای تیتراسیون باید کمتر از ۰٫۰۵ mL ± باشد. چه شناساگری را می‌توان برای رسیدن به این هدف انتخاب کرد؟

۱۰ـ۴۹. در تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M اتیل‌آمین با ۰٫۱۰۰۰ M $HClO_4$، خطای تیتراسیون باید بیشتر از ۰٫۰۵ mL ± نباشد. چه شناساگری را می‌توان برای رسیدن به این هدف انتخاب کرد؟

۱۰ـ۵۰. pH را بعد از افزایش ۰٫۰۰، ۵٫۰۰، ۱۵٫۰۰، ۲۵٫۰۰، ۴۰٫۰۰، ۴۵٫۰۰، ۴۹٫۰۰، ۵۰٫۰۰، ۵۱٫۰۰، ۵۵٫۰۰، و ۶۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M NaOH در تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از محلولهای زیر محاسبه کنید:

*(الف) ۰٫۱۰۰۰ M $HNO_2$

(ب) ۰٫۱۰۰۰ M لاکتیک اسید

*(ج) ۰٫۱۰۰۰ M پیریدینیوم کلرید

۱۰ـ۵۱. pH را بعد از افزایش ۰٫۰۰، ۵٫۰۰، ۱۵٫۰۰، ۲۵٫۰۰، ۴۰٫۰۰، ۴۵٫۰۰، ۴۹٫۰۰، ۵۰٫۰۰، ۵۱٫۰۰، ۵۵٫۰۰ و ۶۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M HCl در تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از محلولهای زیر محاسبه کنید:

*(الف) ۰٫۱۰۰۰ M آمونیاک

(ب) ۰٫۱۰۰۰ M هیدرازین

(ج) ۰٫۱۰۰۰ M سدیم سیانید

۱۰ـ۵۲. pH را بعد از افزایش ۰٫۰۰، ۵٫۰۰، ۱۵٫۰۰، ۲۵٫۰۰، ۴۰٫۰۰، ۴۹٫۰۰، ۵۰٫۰۰، ۵۱٫۰۰، ۵۵٫۰۰ و ۶۰٫۰۰ mL از واکنشگر در تیتراسیون ۵۰٫۰ mL از محلولهای زیر محاسبه کنید:

*(الف) ۰٫۱۰۰۰ M آنیلینیوم کلرید با ۰٫۱۰۰۰ M NaOH

(ب) ۰٫۱۰۰۰ M کلرواستیک اسید با ۰٫۱۰۰۰ M NaOH

*(ج) ۰٫۱۰۰۰ M هیپوکلرو اسید با ۰٫۱۰۰۰ M NaOH

(د) M ۱۰۰۰ر۰ هیدروکسیل‌آمین با M HCl ۱۰۰۰ر۰

منحنیهای تیتراسیون برای داده‌ها را به دست آورید.

۱۰-۵۳. $\alpha_0$ و $\alpha_1$ را برای حالتهای زیر محاسبه کنید:

*(الف) گونه‌های استیک اسید در محلولی با pH = ۵٫۳۲۰

(ب) گونه‌های پیکریک اسید در محلولی با pH = ۱٫۲۵۰

*(ج) گونه‌های هیپوکلرو اسید در محلولی با pH = ۷٫۰۰۰

(د) گونه‌های هیدروکسیل‌آمین اسید در محلولی با pH = ۵٫۱۲۰

*(هـ) گونه‌های پیریدین در محلولی با pH = ۱۰٫۸۰

*۱۰-۵۴. غلظت تعادلی HCOOH تفکیک‌نشده را در یک محلول فرمیک اسید با غلظت تجزیه‌ای فرمیک اسید برابر با ۰۸۵۰ر۰ و pH = ۳٫۲۰۰ محاسبه کنید.

۱۰-۵۵. غلظت تعادلی متیل‌آمین را در محلولی که غلظت تجزیه‌ای مولار $CH_3NH_2$ برابر ۱۲۰ر۰ و pH = ۱۱٫۴۷۱ است، محاسبه کنید.

۱۰-۵۶. جای داده‌های خالی در جدول زیر را پر کنید.

| اسید | غلظت تجزیه‌ای مولار، $c_T$ ($c_T = c_{HA} + c_{A^-}$) | pH | [HA] | [$A^-$] | $\alpha_0$ | $\alpha_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| لاکتیک | ۱۲۰ر۰ | | | | ۶۴۰ | |
| یدیک | ۲۰۰ر۰ | | | | | ۷۶۵ر۰ |
| بوتانوییک | | ۰۰ر۵ | ۰۶۴۴ر۰ | | | |
| هیپوکلرو | ۲۸۰ر۰ | ۰۰ر۷ | | | | |
| نیترو | | | | ۱۰۵ر۰ | ۴۱۳ر۰ | ۵۸۷ر۰ |
| هیدروژن سیانید | | | ۱۴۵ر۰ | ۲۲۱ر۰ | | |
| سولفامیک | ۲۵۰ر۰ | ۲۰ر۱ | | | | |

## مراجع


1. H. A. Laitinen and W. E. Harris, *Chemical Analysis,* 2nd ed., pp. 48-51. New York: McGraw-Hill, 1975.

2. R. F. Wright and E. T. Gjessing, *Ambio,* **1976**, 5, 219.

3. C, L. Schofield, *Ambio,* **1976**, 5, 228.

4. J. Root, et al., cited in *The Effects of Air Pollution and Acid Rain on Fish, Wildlife, and Their Habitats—Introduction.* U. S. Fish and Wildlife Service,

Biological Services Program, Eastern Energy and Land Use Team, M. A. Peterson, Ed., p. 63. U. S. Government Publication FWS/OBS-80/40.3.

5. C. C. Park, *Acid Rain.* New York: Methuen, 1987.

6. L. Meites, Ed., *Handbook of Analytical Chemistry,* pp. 5-112 and 11-3 to 11-8. New YorK: McGraw-Hill, 1963.

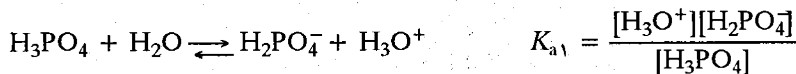
# ۱۱

# منحنی تیتراسیون اسیدهای چند عاملی و بازهای چند عاملی

در این فصل روشهایی را برای به دست‌آوردن منحنی تیتراسیون اسیدها یا بازهایی که دو یا چند گروه عاملی اسیدی یا بازی دارند شرح می‌دهیم.

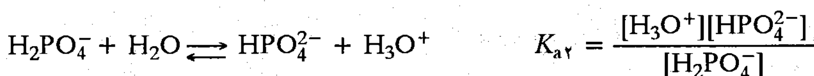
## ۱۱ الف. اسیدها و بازهای چند عاملی

فسفریک‌اسید یک اسید چند عاملی نوعی است. این اسید در محلول آبی متحمل سه واکنش تفکیک زیر می‌شود:



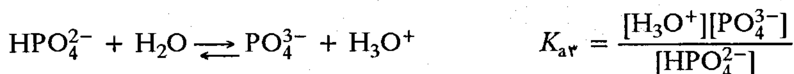
$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+ \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}$$

$$K_{a1} = ۷٫۱۱ \times ۱۰^{-۳}$$



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$$

$$K_{a1} = ۶٫۳۲ \times ۱۰^{-۸}$$



$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H_3O^+ \qquad K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$$K_{a1} = ۴٫۵ \times ۱۰^{-۱۳}$$

که در آن مانند سایر اسیدهای چند پروتونی $K_{a۳} < K_{a۲} < K_{a۱}$.

---

**در سرتاسر بقیهٔ این فصل مفید است $K_{a۱}$، $K_{a۲}$ و غیره را برای نشان‌دادن ثابتهای تفکیک اول و دوم اسیدها و $K_{b۱}$، $K_{b۲}$ و غیره را برای نشان دادن ثابتهای مرحله‌ای بازها به‌کار بریم.**

**معمولاً به علت نیروهای الکتروستاتیکی، اغلب $K_{a۱} > K_{a۲}$ با ضریبی در حدود ۱۰^۴ تا ۱۰^۵ است. یعنی، تفکیک اول شامل جداسازی یون هیدرونیوم با بار مثبت تک از یک آنیون با بار تک است. در مرحلهٔ دوم، یون هیدرونیوم از یک آنیون با بار دوگانه جدا می‌شود، فرایندی که به انرژی بسیار بیشتری نیاز دارد.**

---

بازهای چند عاملی نیز متداول‌اند، سدیم‌کربنات یک مثال است. یون کربنات که باز مزدوج یون هیدروژن کربنات است، در تعادلهای مرحله‌ای زیر درگیر است:



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^- \qquad K_{b۱} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a۲}}$$

$$= \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۴٫۶۹ \times ۱۰^{-۱۱}} = ۲٫۱۳ \times ۱۰^{-۴}$$

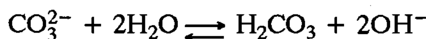


$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + OH^- \qquad K_{b۲} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]}{[HCO_3^-]} = \frac{K_w}{K_{a۱}}$$

$$= \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۴٫۴۵ \times ۱۰^{-۷}} = ۲٫۲۵ \times ۱۰^{-۸}$$

که در آن $K_{a۱}$ و $K_{a۲}$ ثابتهای تفکیک اول و دوم کربنیک‌اسید $K_{b۱}$ و $K_{b۲}$ ثابتهای تفکیک اول و دوم باز $CO_3^{2-}$ است.

واکنش تفکیک بازی کلی سدیم‌کربنات با معادله‌های زیر نشان داده می‌شود:



$$CO_3^{2-} + 2H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3 + 2OH^-$$

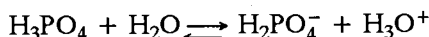
$$K_{b۱} K_{b۲} = \frac{[H_2CO_3][OH^-]^2}{[CO_3^{2-}]} = ۲٫۱۳ \times ۱۰^{-۴} \times ۲٫۲۵ \times ۱۰^{-۸}$$

$$= ۴٫۷۹ \times ۱۰^{-۱۲}$$

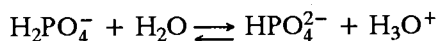
**نکتهٔ ۱۱-۱**

**ترکیب‌کردن رابطه‌های ثابت تعادل**

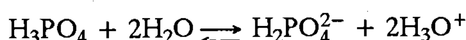
هنگامی‌که دو تعادل مرحله‌ای مجاور جمع شوند، ثابت تعادل برای واکنش کلی حاصل برابر است با *حاصلضرب* دو ثابت. بنابراین، برای اولین دو تعادل تفکیک $H_3PO_4$، می‌توان نوشت:



$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$$



$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$$



$$H_3PO_4 + 2H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^{2-} + 2H_3O^+$$

و

$$K_{a۱}K_{a۲} = \frac{[H_3O^+]^2[HPO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$= ۷٫۱۱ \times ۱۰^{-۳} \times ۶٫۳۲ \times ۱۰^{-۸} = ۴٫۴۹ \times ۱۰^{-۱۰}$$

به همین نحو، برای واکنش



$$H_3PO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + PO_4^{3-}$$

می‌توان نوشت

$$K_{a۱}K_{a۲}K_{a۳} = \frac{[H_3O^+]^3[PO_4^{3-}]}{[H_3PO_4]}$$

$$= ۷٫۱۱ \times ۱۰^{-۳} \times ۶٫۳۲ \times ۱۰^{-۸} \times ۴٫۵ \times ۱۰^{-۱۳} = ۲٫۰ \times ۱۰^{-۲۲}$$

---

**دلیل دوم که $K_{a۱} > K_{a۲}$، یک دلیل آماری است. در مرحلهٔ اول، پروتون می‌تواند از دو محل جدا شود، در حالی‌که در مرحلهٔ دوم، تنها از یک محل جدا می‌شود. بنابراین، احتمال تفکیک اول دو برابر احتمال تفکیک دوم است.**

---

pH سیستمهای چند عاملی، مانند فسفریک‌اسید یا سدیم کربنات را می‌توان با استفاده از طریق سیستماتیک مسائل چند تعادلی تشریح‌شده در فصل ۷ محاسبه کرد. حل همزمان چند معادلهٔ درگیر مشکل و وقتگیر است. خوشبختانه، هنگامی‌که ثابت تعادلهای پی‌درپی برای اسید

(یا باز) در حدود $10^3$ (یا بیشتر) با یکدیگر تفاوت داشته باشد، می‌توان از فرضهای ساده‌سازی استفاده کرد. با یک استثنا، با استفاده از این فرضها، می‌توان با فنی که در فصلهای قبلی شرح دادیم، داده‌های pH را به دست آورد. استثنایی که اکنون بررسی می‌کنیم، pH محلول نمکهای آمفوتری از نوع NaHA است.

---

**چالش: تعداد کافی معادله بنویسید تا بتوانید محاسبهٔ تمام گونه‌های موجود در یک محلول حاوی غلظتهای تجزیه‌ای مولار معلومی از $Na_2CO_3$ و $NaHCO_3$ را انجام دهید.**

---

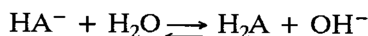
## ۱۱ ب. محاسبهٔ pH محلولهای NaHA

تاکنون بررسی نکرده‌ایم که چگونه می‌توان pH محلول نمکهایی را که هم خواص اسید و هم خواص بازی دارند، یعنی *آمفوترند*، محاسبه کرد. چنین نمکهایی طی تیتراسیون خنثی‌سازی اسیدها و بازهای چند عاملی تشکیل می‌شوند. مثلاً، هنگامی‌که ۱ مول از NaOH به محلولی حاوی ۱ مول اسید $H_2A$ اضافه شود، ۱ مول از NaHA تشکیل می‌شود. pH این محلول با دو تعادل برقرار شده بین $HA^-$ و آب تعیین می‌شود:



$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons A^{2-} + H_3O^+$$

و



$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

---

**نمک آمفوتر گونه‌ای است که هنگام حل‌شدن در یک حلال مناسب می‌تواند به‌صورت یک اسید یا به‌صورت یک باز عمل کند.**

---

یکی از این واکنشها یون هیدرونیوم و دیگری یون هیدروکسید تولید می‌کند. بسته به بزرگی نسبی ثابتهای تعادل برای این فرایندها، محلول NaHA اسیدی یا بازی خواهد بود:

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][A^{2-}]}{[HA^-]} \qquad (۱۱-۱)$$

$$K_{b2} = \frac{K_w}{K_{a1}} = \frac{[H_2A][OH^-]}{[HA]} \qquad (۱۱-۲)$$

که در آن $K_{a1}$ و $K_{a2}$ ثابتهای تفکیک اسیدی برای $H_2A$ است. در صورتی که $K_{b2}$ بزرگتر از $K_{a2}$ باشد، محلول بازی است؛ در غیر این صورت، محلول اسیدی است.

محلول NaHA حاوی پنج گونهٔ ($[H_3O^+]$، $[OH^-]$، $[H_2A]$، $[HA^-]$، $[A^{2-}]$) است و بنابراین برای محاسبهٔ دقیق غلظت یون هیدرونیوم به پنج معادلهٔ مستقل نیاز داریم. در نکتهٔ ۱۱ـ۲ نشان می‌دهیم که یک مقدار تقریبی برای $[H_3O^+]$ با معادلهٔ زیر داده می‌شود

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a2} c_{NaHA} + K_w}{1 + c_{NaHA}/K_{a1}}} \qquad (۱۱\text{-}۳)$$

که در آن $c_{NaHA}$ غلظت مولار نمک NaHA است. این معادله باید هنگامی به‌کار برده شود که NaHA *تنها* گونهٔ حل‌شده‌ای باشد که به طور قابل توجهی در pH محلول شرکت دارد. این معادله برای محلولهای خیلی رقیق NaHA یا برای سیستمهایی که در آنها $K_{a2}$ یا $K_w/K_{a1}$ نسبتاً بزرگ است معتبر نخواهد بود.

**نکتهٔ ۱۱ـ۲**

**چگونه معادلهٔ ۱۱ـ۳ به‌دست آمد؟**

محلولی از NaHA را می‌توان برحسب موازنهٔ جرم:

$$c_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}] \qquad (۱۱\text{-}۴)$$

و موازنهٔ بار:

$$[Na^+] + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$$

توصیف کرد. از آنجا که غلظت یون سدیم برابر با غلظت تجزیه‌ای مولار نمک است، معادلهٔ آخری را می‌توان به‌صورت زیر نوشت:

$$c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-] \qquad (۱۱\text{-}۵)$$

حال چهار معادلهٔ جبری (معادله‌های ۱۱ـ۴ و ۱۱ـ۵ و دو رابطهٔ ثابت تفکیک $H_2A$) داریم و برای حل مسئله برای پنج مجهول، یک معادلهٔ دیگر نیاز خواهیم داشت. ثابت حاصلضرب یونی آب برای این منظور به‌کار گرفته می‌شود:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

محاسبهٔ دقیق غلظت یون هیدرونیوم از این پنج معادله مشکل است. با وجود این، یک تقریب مناسب که در مورد محلول اکثر نمکهای اسیدی اعمال‌پذیر است، می‌توان به‌صورت زیر به‌دست آورد.

ابتدا معادلهٔ موازنهٔ جرم را از معادلهٔ موازنهٔ بار کسر می‌کنیم:

موازنهٔ بار $c_{NaHA} + [H_3O^+] = [HA^-] + 2[A^{2-}] + [OH^-]$

موازنهٔ جرم $c_{NaHA} = [H_2A] + [HA^-] + [A^{2-}]$

$$[H_3O^+] = [A^{2-}] + [OH^-] - [H_2A] \qquad (۱۱\text{-}۶)$$

سپس رابطه‌های ثابت تفکیک اسیدی برای $H_2A$ را به‌صورت زیر نوآرایی می‌کنیم:

$$[H_2A] = \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a۱}}$$

و برای $HA^-$ داریم:

$$[A^{2-}] = \frac{K_{a۲}[HA^-]}{[H_3O^+]}$$

با جایگزینی این رابطه‌ها برای $K_w$ در معادلهٔ ۱۱ـ۶ خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = \frac{K_{a۲}[HA^-]}{[H_3O^+]} + \frac{K_w}{[H_3O^+]} - \frac{[H_3O^+][HA^-]}{K_{a۱}}$$

با ضرب‌کردن در $[H_3O^+]$ خواهیم داشت،

$$[H_3O^+]^2 = K_{a۲}[HA^-] + K_w - \frac{[H_3O^+]^2[HA^-]}{K_{a۱}}$$

با جمع‌کردن عبارتها خواهیم داشت

$$[H_3O^+]^2 \left(\frac{[HA^-]}{K_{a۱}} + ۱\right) = K_{a۲}[HA^-] + K_w$$

در نهایت، این معادله به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a۲}[HA^-] + K_w}{۱ + [HA^-]/K_{a۱}}} \qquad (۱۱\text{-}۷)$$

تحت اکثر شرایط، می‌توان فرض کرد که

$$[HA^-] \cong c_{NaHA} \qquad (۱۱\text{-}۸)$$

با واردکردن این رابطه در معادلهٔ ۱۱-۷ داریم

$$[H_3O^+] = \sqrt{\frac{K_{a۲} c_{NaHA} + K_w}{۱ + c_{NaHA}/K_{a۱}}} \qquad (۱۱\text{-}۹)$$

مهم است بدانیم که تقریب نشان داده‌شده به صورت معادلهٔ ۱۱-۸ به این نیاز دارد که $[HA^-]$ خیلی بزرگتر از غلظتهای تعادلی دیگر در معادله‌های ۱۱-۴ و ۱۱-۵ باشد. این فرض برای محلولهای خیلی رقیق NaHA، یا هنگامی‌که $K_{a۲}$ یا $K_w/K_{a۱}$ نستباً بزرگ باشد، معتبر نیست.

اغلب نسبت $c_{NaHA}/K_{a۱}$ بسیار بزرگتر از واحد و $K_{a۲}\, c_{NaHA}$ به مقدار قابل توجهی بزرگتر از $K_w$ در معادلهٔ ۱۱-۳ است. با این فرضها، معادله به صورت زیر ساده می‌شود:

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{K_{a۱} K_{a۲}} \qquad (۱۱\text{-}۱۰)$$

**مطمئن شوید که همیشه فرضهای در ارتباط با معادلهٔ ۱۱-۱۰ را وارسی می‌کنید.**

توجه کنید که معادلهٔ ۱۱-۱۰ حاوی $c_{NaHA}$ نیست، که می‌رساند pH محلولهای از این نوع، در گسترهٔ قابل توجهی از غلظت NaHA ثابت باقی می‌ماند.

### مثال ۱۱-۱

غلظت یون هیدرونیوم محلول $۰٫۱۰۰$ M $NaHCO_3$ را محاسبه کنید.

ابتدا فرضی را که به معادلهٔ ۱۱-۱۰ منجر می‌شود، امتحان می‌کنیم.

ثابتهای تفکیک برای $H_2CO_3$ عبارت‌اند از $K_{a۱} = ۴٫۴۵ \times ۱۰^{-۷}$ و $K_{a۲} = ۴٫۶۹ \times ۱۰^{-۱۱}$. به‌وضوح، $c_{NaHA}/K_{a۱}$ در مخرج کسر به مراتب بزرگتر از واحد است؛ علاوه بر این، $K_{a۲}\, c_{NaHA}$ مقداری برابر $۴٫۶۹ \times ۱۰^{-۱۲}$ دارد که به طور قابل توجهی بزرگتر از $K_w$ است. بنابراین، می‌توان از معادلهٔ ۱۱-۱۰ استفاده کرد و

$$[H_3O^+] = \sqrt{۴٫۴۵ \times ۱۰^{-۷} \times ۴٫۶۹ \times ۱۰^{-۱۱}} = ۴٫۶ \times ۱۰^{-۹}$$

**مثال ۱۱-۲**

غلظت یون هیدرونیوم محلول $\text{M Na}_2\text{HPO}_4$ ۳− ۱۰ × ۰۰ر۱ را محاسبه کنید.

ثابتهای تفکیک مربوط عبارت‌اند از $K_{a۲}$ و $K_{a۳}$ که هر دو حاوی $[\text{HPO}_4^{2-}]$ اند. مقادیر آنها برابر است با ۸− ۱۰ × ۳۲ر۶ = $K_{a۲}$ و ۱۳− ۱۰ × ۵ر۴ = $K_{a۳}$. با توجه مجدد به فرضهایی که به معادلهٔ ۱۱-۱۰ منجر شد، مشاهده می‌شود که (۸− ۱۰ × ۳۲ر۶)/(۳− ۱۰ × ۰ر۱) بسیار بزرگتر از ۱ است، لذا مخرج کسر را می‌توان ساده کرد. با وجود این، حاصلضرب $K_{a۳}\, c_{\text{Na}_2\text{HPO}_4}$ به هیچ وجه بزرگتر از $K_w$ نیست. بنابراین، نوع جزئاً ساده‌شده‌ای از معادلهٔ ۱۱-۳ را به‌کار می‌گیریم:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{۴٫۵ \times ۱۰^{-۱۳} \times ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳} + ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{(۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳})/(۶٫۳۲ \times ۱۰^{-۸})}} = ۸٫۱ \times ۱۰^{-۱۰}$$

استفاده از معادلهٔ ۱۱-۱۰، مقداری برابر M ۱۰− ۱۰ × ۷ر۱ به دست می‌دهد.

**مثال ۱۱-۳**

غلظت یون هیدرونیوم محلول $\text{M NaH}_2\text{PO}_4$ ۱۰۰ر۰ را به دست آورید.

دو ثابت تفکیک مهم (آنهایی که حاوی $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ اند) عبارت‌اند از ۳− ۱۰ × ۱۱ر۷ = $K_{a۱}$ و ۸− ۱۰ × ۳۲ر۶ = $K_{a۲}$. مشاهده می‌کنیم که مخرج کسر معادلهٔ ۱۱-۳ را نمی‌توان ساده کرد، ولی صورت کسر به $K_{a۲}\, c_{\text{NaH}_2\text{PO}_4}$ ساده می‌شود. بنابراین، معادلهٔ ۱۱-۳ به صورت زیر در می‌آید

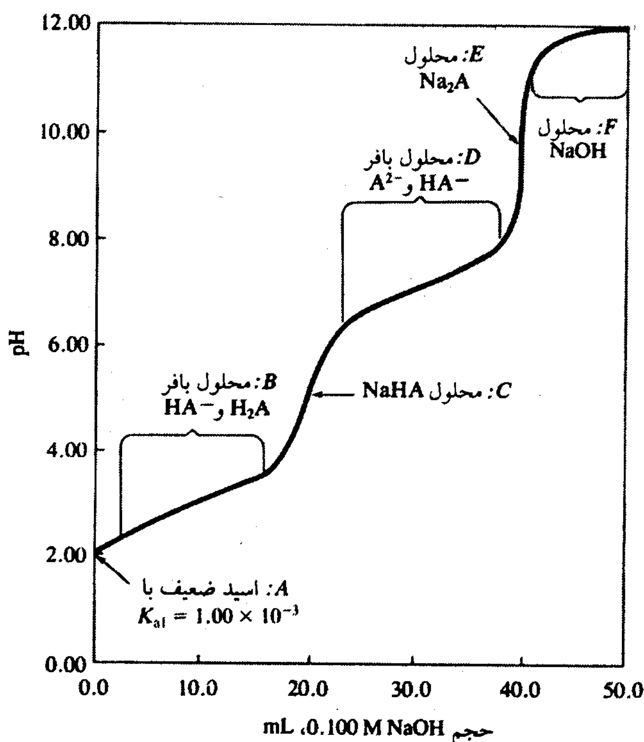
$$[\text{H}_3\text{O}^+] = \sqrt{\frac{۶٫۳۲ \times ۱۰^{-۸} \times ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}}{۱٫۰۰ + (۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۲})/(۷٫۱۱ \times ۱۰^{-۳})}} = ۱٫۶۲ \times ۱۰^{-۵}$$

استفاده از معادلهٔ ۱۱-۱۰ مقداری برابر ۵− ۱۰ × ۱۲ر۲ به دست می‌دهد.

## ۱۱ ج. منحنی تیتراسیون برای اسیدهای چند عاملی

ترکیبات با دو یا چند گروه عاملی اسیدی در یک تیتراسیون می‌توانند نقاط پایانی چندگانه در اختیار بگذارند، مشروط بر اینکه قدرت اسیدی گروههای عاملی به حد کافی متفاوت باشد. فنون محاسبه‌ای تشریح‌شده در فصل ۱۰ امکان به دست آوردن منحنیهای تیتراسیون نظری نسبتاً صحیح برای اسیدهای چند پروتونی را در صورتی ممکن می‌سازند که نسبت $K_{a۱}/K_{a۲}$ تا حدی بزرگتر از ۱۰^۳ باشد. در صورتی‌که این نسبت کوچکتر باشد، خطا به‌ویژه در ناحیهٔ نقطه هم‌ارزی اول زیاد می‌شود و به عمل دقیقتری از رابطه‌های تعادل نیاز دارد.

منحنیهای تیتراسیون برای اسید دو پروتونی $\text{H}_2\text{A}$ با ثابتهای تفکیک ۳− ۱۰ × ۰۰ر۱ = $K_{a۱}$ و ۷− ۱۰ × ۰۰ر۱ = $K_{a۲}$ در شکل ۱۱-۱ نشان داده شده است. از آنجا که




شکل ۱۱-۱. تیتراسیون ۲۰٫۰ mL از ۱۰۰٫۰ M $H_2A$ با ۱۰۰٫۰ M NaOH برای $H_2A$، $K_{a1} = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ و $K_{a2} = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۷}$. روش محاسبهٔ pH برای چند نقطه و ناحیه روی منحنی تیتراسیون نشان داده شده است.

$K_{a1} / K_{a2}$ به طور قابل توجهی بزرگتر از ۱۰۳ است، می‌توان این منحنی را (بجز برای نقطهٔ هم‌ارزی اول) با استفاده از فنون توسعه یافته در فصل ۱۰ برای اسیدهای ضعیف تک‌پروتونی، به دست آورد. بنابراین، جهت به دست آوردن pH آغازی (نقطهٔ *A*)، سیستم را مانند موقعی در نظر می‌گیریم که شامل یک اسید تک‌پروتونی منفرد بنا ثابت تفکیک $K_{a1} = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ است. در ناحیهٔ *B*، هم‌ارز یک محلول بافر ساده متشکل از اسید ضعیف $H_2A$ و باز مزدوج آن NaHA داریم. یعنی، فرض می‌کنیم که غلظت $A^{2-}$ در مقایسه با دو جزء حاوی A ناچیز است و برای به دست آوردن $[H_3O^+]$ از معادلهٔ ۹-۱۰ استفاده می‌کنیم. در نقطهٔ هم‌ارزی اول (نقطهٔ *C*)، محلولی از یک نمک اسیدی داریم و معادلهٔ ۱۱-۳ یا یکی از ساده‌سازیهای آن‌را برای محاسبهٔ غلظت یون هیدرونیوم به‌کار می‌گیریم. در ناحیهٔ *D*، یک بافر دوم متشکل از اسید ضعیف $HA^-$ و باز مزدوج آن $Na_2A$ داریم و pH را با استفاده از ثابت تفکیک دوم، $K_{a2} = ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۷}$

محاسبه می‌کنیم. در نقطهٔ $E$، محلول حاوی باز مزدوج اسید ضعیف با ثابت تفکیک $۵٫۹ \times ۱۰^{-۷}$ است. یعنی، فرض می‌کنیم که غلظت یون هیدروکسید محلول تنها به‌وسیلهٔ واکنش $A^{2-}$ با آب جهت تشکیل $HA^-$ و $OH^-$ به دست می‌آید. در نهایت، در ناحیهٔ $F$، غلظت یون هیدروکسید را از مولاریتهٔ NaOH محاسبه می‌کنیم و pH را از این کمیت به دست می‌آوریم.

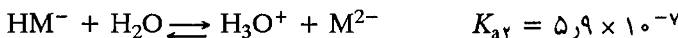
### مثال ۱۱-۴

یک منحنی برای تیتراسیون $۲۵٫۰۰$ mL از $۰٫۱۰۰۰$ M مالئیک اسید، HOOC—CH=CH—COOH با $۰٫۱۰۰۰$ M NaOH به دست آورید.

با نشان‌دادن اسید به صورت $H_2M$، می‌توان دو تعادل تفکیک را به صورت زیر نوشت



$$H_2M + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HM^- \qquad K_{a۱} = ۱٫۳ \times ۱۰^{-۲}$$



$$HM^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + M^{2-} \qquad K_{a۲} = ۵٫۹ \times ۱۰^{-۷}$$

از آنجا که نسبت $K_{a۱} / K_{a۲}$ بزرگ است ($۲ \times ۱۰^{۴}$)، مانند آنچه که شرح دادیم عمل می‌کنیم.

### pH آغازی

تنها تفکیک اول شرکت قابل توجهی در $[H_3O^+]$ دارد. بنابراین،

$$[H_3O^+] \cong [HM^-]$$

موازنهٔ جرم مستلزم این است که

$$[H_2M] + [HM^-] \cong ۰٫۱۰۰۰$$

یا

$$[H_2M] = ۰٫۱۰۰۰ - [HM^-] = ۰٫۱۰۰۰ - [H_3O^+]$$

جایگزینی این رابطه‌ها در رابطهٔ $K_{a۱}$ می‌دهد

$$K_{a۱} = ۱٫۳ \times ۱۰^{-۲} = \frac{[H_3O^+]^2}{۰٫۱۰۰۰ - [H_3O^+]}$$

با نوآرایی آن داریم

$$[H_3O^+]^2 + ۱٫۳ \times ۱۰^{-۲} [H_3O^+] - ۱٫۳ \times ۱۰^{-۳} = ۰$$

از آنجا که $K_{a۱}$ مالئیک اسید بزرگ است، معادله درجهٔ دوم را باید دقیقاً، یا با تقریبهای متوالی حل کنیم، هنگامی‌که چنین کنیم، خواهیم داشت

$$[H_3O^+] = ۳٫۰۱ \times ۱۰^{-۲}$$

$$pH = ۲ - \log ۳٫۰۱ = ۱٫۵۲$$

## ناحیهٔ بافر اولیه

افزایش $۵٫۰۰ \ mL$ از باز به تشکیل یک بافر متشکل از اسید ضعیف $H_2M$ و باز مزدوج آن $HM^-$ منجر می‌شود. تا جایی که تفکیک $HM^-$ جهت تشکیل $M^{2-}$ ناچیز است، محلول را می‌توان به صورت یک سیستم بافر ساده درنظر گرفت. با استفاده از معادله‌های ۱۰ـ۸ و ۱۰ـ۹ خواهیم داشت:

$$c_{NaHM} \cong [HM^-] = \frac{۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰}{۳۰٫۰۰} = ۱٫۶۷ \times ۱۰^{-۲} M$$

$$c_{H_2M} \cong [H_2M] = \frac{۲۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰ - ۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰}{۳۰٫۰۰} = ۶٫۶۷ \times ۱۰^{-۲} M$$

جایگزین این مقادیر در رابطهٔ ثابت تعادل برای $K_{a۱}$، مقدار آزمایشی $۵٫۲ \times ۱۰^{-۲} M$ را برای $[H_3O^+]$ به دست می‌دهد. با وجود این، واضح است که تقریب $[H_3O^+] << c_{H_2M}$ یا $[H_3O^+] << c_{HM^-}$ معتبر نیست؛ بنابراین باید از معادله‌های ۱۰ـ۶ و ۱۰ـ۷ استفاده کنیم

$$[HM^-] = ۱٫۶۷ \times ۱۰^{-۲} + [H_3O^+] - \cancel{[OH^-]}$$

$$[H_2M] = ۶٫۶۷ \times ۱۰^{-۲} - [H_3O^+] + \cancel{[OH^-]}$$

از آنجا که محلول کاملاً اسیدی است، این تقریب که $[OH^-]$ بسیار کوچک است، مطمئناً مورد تأیید است. با جایگزینی این رابطه‌ها در رابطهٔ ثابت تفکیک خواهیم داشت

$$\frac{[H_3O^+](۱٫۶۷ \times ۱۰^{-۲} + [H_3O^+])}{۶٫۶۷ \times ۱۰^{-۲} - [H_3O^+]} = ۱٫۳ \times ۱۰^{-۲} = K_{a۱}$$

$$[H_3O^+]^2 + ۲٫۹۷ \times ۱۰^{-۲} [H_3O^+] - ۸٫۶۷ \times ۱۰^{-۴} = ۰$$

$$[H_3O^+] = ۱٫۸۱ \times ۱۰^{-۲}$$

$$pH = -\log ۱٫۸۱ \times ۱۰^{-۲} = ۱٫۷۴$$

نقاط دیگر در ناحیهٔ بافری اول را می‌توان به طریق مشابه محاسبه کرد.

## نقطهٔ هم‌ارزی اول

در نقطهٔ هم‌ارزی اول،

$$[HM^-] \cong c_{NaHM} = \frac{۲۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰}{۵۰٫۰۰} = ۵٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}$$

ساده‌سازی صورت کسر در معادلهٔ ۱۱-۳ به وضوح مورد تأیید است. از طرف دیگر، عبارت دوم در مخرج کسر کوچکتر از ۱ نیست. بنابراین

$$[H_3O^+] \cong \sqrt{\frac{K_{a۲}\, c_{NaHM}}{۱ + c_{NaHM}/K_{a۱}}} = \sqrt{\frac{۵٫۹ \times ۱۰^{-۷} \times ۵٫۰۰ \times ۱۰^{-۲}}{۱ + (۵٫۰۰ \times ۱۰^{-۲})(۱٫۳ \times ۱۰^{-۲})}}$$

$$= ۷٫۸۰ \times ۱۰^{-۵}$$

$$pH = -\log ۷٫۸۰ \times ۱۰^{-۵} = ۴٫۱۱$$

## ناحیهٔ بافری دوم

افزایشهای بیشتر باز به محلول یک سیستم بافری جدید متشکل از $HM^-$ و $M^{2-}$ به‌وجود می‌آورد. هنگامی باز به حدی اضافه شود که بتوان از واکنش $HM^-$ با آب برای تولید $OH^-$ صرفنظر کرد (چند دهم میلی‌لیتر بعد از نقطهٔ هم‌ارزی اول)، pH مخلوط به‌سهولت از $K_{a۲}$ به دست می‌آید. مثلاً با واردکردن ۲۵٫۵۰ mL از NaOH

$$[M^{2-}] \cong c_{Na_2M} \cong \frac{(۲۵٫۵۰ - ۲۵٫۰۰)(۰٫۱۰۰۰)}{۵۰٫۵۰} = \frac{۰٫۰۵۰}{۵۰٫۵۰}\, M$$

و غلظت مولار NaHM می‌شود

$$[HM^-] \cong c_{NaHM} \cong \frac{(۲۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰) - (۲۵٫۵۰ - ۲۵٫۰۰)(۰٫۱۰۰۰)}{۵۰٫۵۰}$$

$$= \frac{۲٫۴۵}{۵۰٫۵۰}\, M$$

با جایگزینی این مقادیر در $K_{a۲}$، داریم

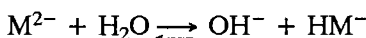
$$\frac{[H_3O^+](۰٫۰۵۰ / ۵۰٫۵۰)}{۲٫۴۵ / ۵۰٫۵۰} = ۵٫۹ \times ۱۰^{-۷}$$

$$[H_3O^+] = ۲٫۸۹ \times ۱۰^{-۵}$$

این فرض که $[H_3O^+]$ در مقایسه با $c_{HM^-}$ و $c_{M^{2-}}$ کوچک است، معتبر است و $pH = ۴٫۵۴$.

## نقطهٔ هم‌ارزی دوم

بعد از افزایش $۵۰٫۰۰ \, mL$ از $۰٫۱۰۰۰ \, M$ سدیم هیدروکسید، محلول $۰٫۰۳۳۳ \, M$ نسبت به $Na_2M$ است. واکنش باز $M^{2-}$ با آب تعادل غالب در سیستم است و تنها چیزی است که باید در نظر بگیریم. بنابراین



$$M^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HM^-$$

$$\frac{[OH^-][HM^-]}{[M^{2-}]} = \frac{K_w}{K_{a۲}} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۵٫۹ \times ۱۰^{-۷}} = ۱٫۶۹ \times ۱۰^{-۸} = K_{b۱}$$

$$[OH^-] \cong [HM^-]$$

$$[M^{2-}] = ۰٫۰۳۳۳ - [OH^-] \cong ۰٫۰۳۳۳$$

$$\frac{[OH^-]^2}{۰٫۰۳۳۳} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۵٫۹ \times ۱۰^{-۷}}$$

$$[OH^-] = ۲٫۳۸ \times ۱۰^{-۵}$$

$$pH = ۱۴٫۰۰ - (-\log ۲٫۳۸ \times ۱۰^{-۵}) = ۹٫۳۸$$

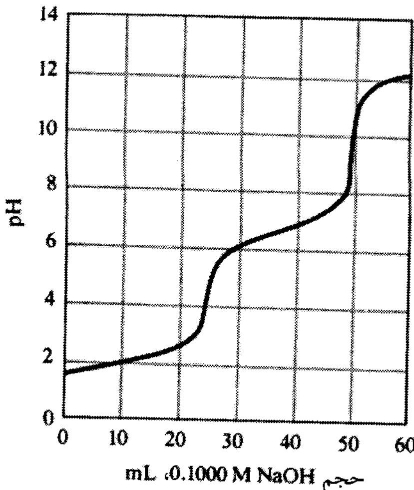
## pH بعد از نقطهٔ هم‌ارزی دوم

افزایش بیشتر سدیم هیدروکسید، تفکیک بازی $M^{2-}$ را پس می‌زند. pH از غلظت NaOH افزوده شده مازاد بر مقدار لازم جهت خنثی‌سازی کامل $H_2M$ محاسبه می‌شود. بنابراین، هنگامی‌که $۵۱٫۰۰ \, mL$ از NaOH افزوده شود، $۱٫۰۰ \, mL$ اضافی از $۰٫۱۰۰۰ \, M$ NaOH داریم و

$$[OH^-] = \frac{۱٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰}{۷۶٫۰۰} = ۱٫۳۲ \times ۱۰^{-۳}$$

$$pH = ۱۴٫۰۰ - (-\log ۱٫۳۲ \times ۱۰^{-۳}) = ۱۱٫۱۲$$

منحنی تیتراسیون برای $۰٫۱۰۰۰ \, M$ مالئیک اسید که در مثال ۱۱-۴ به‌دست آمد، در شکل

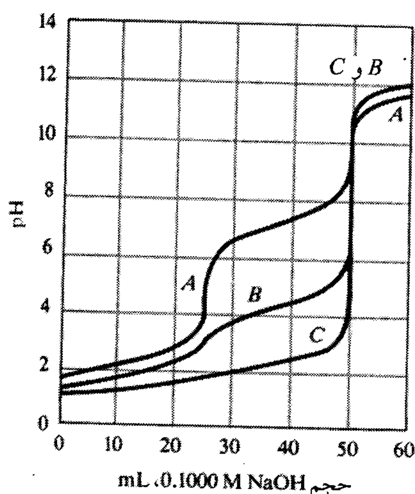



**شکل ۱۱-۲.** منحنی تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL از M ۰٫۱۰۰۰ مالئیک اسید $H_2M$ با M NaOH ۰٫۱۰۰۰

۱۱-۲ نشان داده شده است. دو نقطهٔ پایانی آشکار است، که هر یک از آنها را اساساً می‌توان برای اندازه‌گیری غلظت اسید به‌کار برد. با وجود این، با توجه به تغییر مشخصتر pH در نقطهٔ هم‌ارزی دوم، این نقطه رضایت‌بخش‌تر است.

منحنی تیتراسیون سه اسید چند پروتونی دیگر در شکل ۱۱-۳ نشان داده شده است. با توجه به این منحنیها نتیجه می‌شود که یک نقطهٔ پایانی کاملاً مشخص مربوط به نقطهٔ هم‌ارزی اول تنها هنگامی مشاهده می‌شود که درجهٔ تفکیک دو اسید به‌حد کافی متفاوت باشد. نسبت $K_{a1}$ به $K_{a2}$ اکسالیک اسید (منحنی $B$) تقریباً ۱۰۰۰ است. منحنی برای این تیتراسیون یک انحنا متناظر با نقطهٔ هم‌ارزی اول نشان می‌دهد. با وجود این، بزرگی تغییر pH برای تعیین دقیق موقعیت هم‌ارز با یک شناساگر بسیار کوچک است. به هر حال، نقطهٔ پایانی دوم راهی برای تعیین دقیق اکسالیک اسید در اختیار می‌گذارد.

منحنی تیتراسیون نظری فسفریک اسید سه پروتونی با $A$ نشان داده شده است. در اینجا، نسبت $K_{a1}/K_{a2}$ تقریباً $۱۰^۵$ و $K_{a2}/K_{a3}$ نیز چنین است. از آنجا که این نسبتها بزرگ‌اند، دو نقطهٔ پایانی کاملاً مشخص، که هر یک از آنها برای اهداف تجزیه‌ای رضایت‌بخش است، مشاهده می‌شود. یک شناساگر با گسترهٔ اسیدی، هنگام افزایش ۱ مول از باز به‌ازای ۱ مول از اسید، تغییر رنگی در اختیار قرار می‌دهد. یک شناساگر با گسترهٔ بازی، به ۲ مول از باز به ازای ۱ مول از اسید نیاز دارد. هیدروژن سوم فسفریک اسید به‌حدی کم تفکیک می‌شود $(K_{a3} = ۴٫۵ \times ۱۰^{-۱۳})$ که نقطهٔ پایانی عملی در ارتباط با خنثی‌سازی آن مشاهده نمی‌شود. با وجود این، اثر بافری‌کردن تفکیک سوم قابل توجه است و باعث می‌شود تا pH برای منحنی $A$، در مقایسه با دو منحنی




**شکل ۱۱-۳.** منحنی برای تیتراسیون اسیدهای چندپروتونی. محلول ۱۰۰۰ر۰ M NaOH برای تیترکردن ۰۰ر۲۵ mL از ۱۰۰۰ر۰ M $H_3PO_4$ *(A)*، ۱۰۰۰ر۰ M اکسالیک اسید *(B)* و ۱۰۰۰ر۰ M $H_2SO_4$ *(C)* به‌کار برده شد.

دیگر در ناحیهٔ بعد از نقطهٔ هم‌ارزی دوم، پایینتر باشد.

منحنی تیتراسیون سولفوریک اسید، جسمی که پروتون اول آن کاملاً و پروتون دوم آن به میزان نسبتاً زیادی تفکیک می‌شود ($K_{a۲}$ = ۱ر۰۲ × ۱۰<sup></sup>$^{-۲}$)، با $C$ نشان داده شده است. به علت همانندی قدرت دو اسید، تنها یک نقطهٔ پایانی مربوط به تیتراسیون هر دو پروتون مشاهده می‌شود.

به طور کلی، تیتراسیون اسیدها یا بازهایی که دو گروه واکنش‌پذیر دارند، هنگامی نقاط پایانی منفرد با ارزش عملی در اختیار می‌گذارند که نسبت بین دو ثابت تفکیک حداقل $۱۰^۴$ باشد. اگر نسبت بسیار کمتر از این باشد، تغییر pH در نقطهٔ هم‌ارزی اول برای تجزیه رضایت‌بخش نیست.

**نکتهٔ ۱۱-۳**

سولفوریک اسید از این لحاظ غیرعادی است که یکی از پروتونهای آن به صورت یک اسید قوی و دیگری به صورت یک باز ضعیف ($K_{a۲}$ = ۱ر۰۲ × $۱۰^{-۲}$) عمل می‌کند. حال چگونگی محاسبهٔ غلظت یون هیدرونیوم محلول ۰۴۰۰ر۰ M سولفوریک اسید را به عنوان یک مثال بررسی می‌کنیم.

ابتدا فرض می‌کنیم که به علت اضافی زیاد $H_3O^+$ حاصل از تفکیک کامل $H_2SO_4$، تفکیک $HSO_4^-$ قابل صرفنظرکردن است. بنابراین

$$[H_3O^+] \cong [HSO_4^-] \cong ۰٫۰۴۰۰$$

با وجود این، تخمین $[SO_4^{2-}]$ مبتنی بر این تقریب و رابطهٔ $K_{a۲}$ مشخص می‌سازد که

$$\frac{۰٫۰۴۰۰\,[SO_4^{2-}]}{۰٫۰۴۰۰} = ۱٫۰۲ \times ۱۰^{-۲}$$

واضح است که $[SO_4^{2-}]$ در مقایسه با $[HSO_4^-]$ کوچک نیست و به حل دقیقتری نیاز دارد.

با توجه به ملاحظات استوکیومتری، لازم است که

$$[H_3O^+] = ۰٫۰۴۰۰ + [SO_4^{2-}]$$

اولین عبارت در سمت راست غلظت $H_3O^+$ حاصل از تفکیک $H_2SO_4$ به $HSO_4^-$ است. دومین عبارت شرکت تفکیک $HSO_4^-$ است. با نوآرایی خواهیم داشت

$$[SO_4^{2-}] = [H_3O^+] - ۰٫۰۴۰۰$$

ملاحظات موازنهٔ جرم مستلزم این است که

$$C_{H_2SO_4} = ۰٫۰۴۰۰ = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$$

با ترکیب دو معادلهٔ اخیر و نوآرایی خواهیم داشت

$$[HSO_4^-] = ۰٫۰۸۰۰ - [H_3O^+]$$

با جایگزینی این معادله‌ها برای $[SO_4^{2-}]$ و $[HSO_4^-]$ در رابطهٔ $K_{a۲}$ خواهیم داشت

$$\frac{[H_3O^+]([H_3O^+] - ۰٫۰۴۰۰)}{۰٫۰۸۰۰ - [H_3O^+]} = ۱٫۰۲ \times ۱۰^{-۲}$$

$$[H_3O^+]^2 - (۰٫۰۲۹۸)\,[H_3O^+] - ۸٫۱۶ \times ۱۰^{-۴} = ۰$$

$$[H_3O^+] = ۰٫۰۴۷۱$$

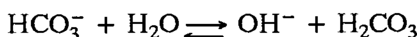
## ۱۱ د. منحنی تیتراسیون برای بازهای چند عاملی

به دست آوردن منحنی تیتراسیون برای یک باز چند عاملی شامل هیچ اصل جدیدی نیست. جهت نشان‌دادن، تیتراسیون محلول سدیم‌کربنات را با هیدروکلریک‌اسید استاندارد درنظر می‌گیریم. ثابتهای تعادل مهم عبارت‌اند از



$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + HCO_3^-$$

$$K_{b۱} = \frac{K_w}{K_{a۲}} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۴٫۶۹ \times ۱۰^{-۱۱}} = ۲٫۱۳ \times ۱۰^{-۴}$$



$$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_2CO_3$$

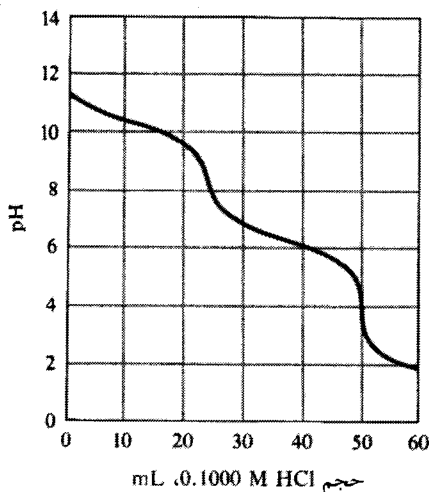
$$K_{b۲} = \frac{K_w}{K_{a۱}} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۴٫۴۵ \times ۱۰^{-۷}} = ۲٫۲۵ \times ۱۰^{-۸}$$

واکنش یون کربنات با آب pH آغازی محلول را تعیین می‌کند که می‌توان آن را با روش نشان داده شده برای نقطهٔ پایانی دوم مثال ۱۱-۴ محاسبه کرد. با افزایش اولین مقدار اسید، یک بافر کربنات / هیدروژن کربنات به دست می‌آید. در این ناحیه، pH را می‌توان از غلظت یون هیدروکسید محاسبه‌شده از $K_{b۱}$، *یا* غلظت یون هیدرونیوم محاسبه‌شده از $K_{a۲}$ محاسبه کرد. از آنجاکه معمولاً محاسبهٔ $[H_3O^+]$ و pH مورد نظر است، لذا کاربرد $K_{a۲}$ ساده‌تر است.

سدیم هیدروژن کربنات گونهٔ حل‌شدهٔ اصلی در نقطهٔ هم‌ارزی اول است و از معادلهٔ ۱۱-۱۰ برای محاسبهٔ غلظت یون هیدرونیوم استفاده می‌شود (مثال ۱۱-۱ را ببینید). با افزایش اسید بیشتر، یک بافر جدید متشکل از سدیم هیدروژن کربنات و کربنیک اسید تشکیل می‌شود. pH این بافر به‌سهولت از $K_{b۲}$ یا $K_{a۱}$ به‌دست می‌آید.

در نقطهٔ هم‌ارزی دوم، محلول متشکل از کربنیک اسید و سدیم کلرید است. کربنیک اسید را می‌توان مانند یک اسید ضعیف ساده با ثابت تفکیک $K_{a۱}$ در نظر گرفت. در نهایت، بعد از افزایش هیدروکلریک اسید اضافی، تفکیک اسید ضعیف به‌حدی پس‌زده می‌شود که غلظت یون هیدرونیوم اساساً برابر با غلظت مولار اسید قوی خواهد شد.

دو نقطهٔ پایانی مشاهده شده در تیتراسیون سدیم کربنات، که در آن نقطهٔ دوم به مقدار قابل توجهی تیزتر از نقطهٔ اول است، در شکل ۱۱-۴ نشان داده شده است. واضح است که اجزای




**شکل ۱۱-۴.** منحنی تیتراسیون mL ۲۵٫۰۰ از $Na_2CO_3$ M ۰٫۱۰۰۰ با M HCl ۰٫۱۰۰۰

سازندهٔ منفرد در مخلوطهایی از سدیم‌کربنات و سدیم هیدروژن‌کربنات را می‌توان با روشهای خنثی‌سازی تعیین کرد.

## ۱۱ هـ. ترکیب محلولهای یک اسید چند پروتونی به عنوان تابعی از pH

در بخش ۱۰، چگونگی مفیدبودن مقادیر آنها را در نشان‌دادن تغییرات در غلظت گونه‌های مختلفی که در تیتراسیون یک اسید ضعیف ساده رخ می‌دهند، نشان دادیم. مقادیر آنها را می‌توان برای اسیدها و بازهای چند عاملی نیز به دست آورد. مثلاً، در صورتی‌که $c_T$ را برابر مجموع غلظتهای مولار گونه‌های حاوی مالئات در محلول طی تیتراسیون تشریح‌شده در مثال ۱۱-۴ در نظر بگیریم، مقدار آلفا برای اسید آزاد خواهد بود

$$\alpha_0 = \frac{[H_2M]}{c_T}$$

که در آن

$$c_T = [H_2M] + [HM^-] + [M^{2-}] \qquad (۱۱\text{-}۱۱)$$

مقادیر آلفا برای $HM^-$ و $M^{2-}$ با معادله‌های مشابهی داده می‌شود

$$\alpha_1 = \frac{[HM^-]}{c_T}$$

$$\alpha_2 = \frac{[M^{2-}]}{c_T}$$

به طوری که قبلاً مشاهده شد، مجموع مقادیر آلفا برای یک سیستم برابر است با واحد:

$$\alpha_0 + \alpha_1 + \alpha_2 = 1$$

مقادیر آلفا برای سیستم مالئیک اسید به‌سهولت برحسب $[H_3O^+]$، $K_{a1}$ و $K_{a2}$ بیان می‌شوند. برای به دست آوردن چنین رابطه‌هایی، روش به‌کار رفته برای به دست آوردن معادله‌های ۱۰-۱۶ و ۱۰-۱۷ در بخش ۱۰ را دنبال می‌کنیم و خواهیم داشت

$$\alpha_0 = \frac{[H_3O^+]^2}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \qquad (۱۱\text{-}۱۲)$$

$$\alpha_1 = \frac{K_{a1}[H_3O^+]}{[H_3O^+]^2 + K_{a1}[H_3O^+] + K_{a1}K_{a2}} \qquad (۱۱\text{-}۱۳)$$

$$\alpha_۲ = \frac{K_{a۱}K_{a۲}}{[H_3O^+]^2 + K_{a۱}[H_3O^+] + K_{a۱}K_{a۲}} \qquad (۱۴\text{-}۱۱)$$

**چالش: معادله‌های ۱۱ـ۱۲، ۱۱ـ۱۳ و ۱۱ـ۱۴ را به‌دست آورید.**

**نکتهٔ ۱۱ـ۴**

**رابطهٔ کلی برای مقادیر آلفا**

برای اسید ضعیف $H_nA$، مخرج کسر در تمام رابطه‌های مقادیر آلفا شکل زیر را دارد

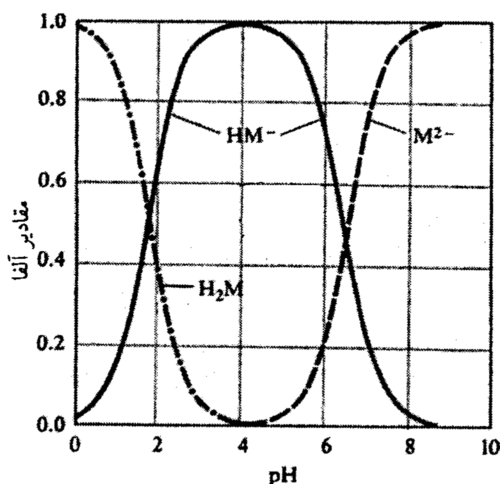
$$[H_3O^+]^n + K_{a۱}[H_3O^+]^{n-۱} + K_{a۱}K_{a۲}[H_3O^+]^{n-۲} + \dots K_{a۱}K_{a۲}\dots K_{an}$$

صورت کسر برای $\alpha_۰$ اولین جمله در مخرج است؛ برای $\alpha_۱$، صورت کسر برابر با جملهٔ دوم است و الی آخر. بنابراین، چنانچه مخرج کسر را $D$ درنظر بگیریم، $\alpha_۰ = [H_3O^+]^n/D$ و $\alpha_۱ = K_{a۱}[H_3O^+]^{(n-۱)}/D$.

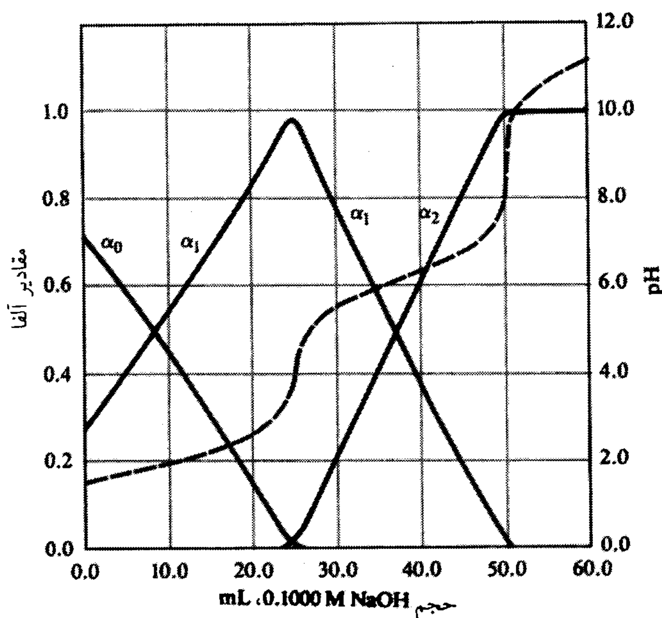
مقادیر آلفا برای بازهای چند عاملی به طریق مشابهی به دست می‌آیند و معادله‌ها برحسب ثابتهای تفکیک بازی و $[OH^-]$ نوشته می‌شوند.

توجه کنید که مخرج کسر برای تمام رابطه‌ها یکسان است. همچنین توجه کنید که مقدار جزئی هرگونه در هر pHی ثابت و *مستقل* از کل غلظت، $c_T$ است.

مقدار آلفا برای هرگونهٔ حاوی مالئات به‌صورت تابعی از pH در سه منحنی رسم‌شده در شکل ۱۱ـ۵ نشان داده شده است. منحنیهای پر در شکل ۱۱ـ۶ مقادیر آلفای یکسان را که اکنون به‌صورت تابعی از حجم سدیم هیدروکسید هنگام تیتراسیون اسید رسم شده‌اند، به نمایش می‌گذارند. منحنی تیتراسیون نیز با خط شکسته در شکل ۱۱ـ۶ نشان داده شده است. بررسی این منحنیها تصویر روشنی از تمام تغییرات غلظت که طی تیتراسیون رخ می‌دهد، در اختیار می‌گذارد. مثلاً، با توجه به شکل ۱۱ـ۶ نتیجه می‌شود که قبل از افزایش هرگونه بازی، $\alpha_۰$ برای $H_2M$ تقریباً ۷ر۰ و $\alpha_۱$ برای $HM^-$ تقریباً ۳ر۰ است. برای تمام اهداف عملی، $\alpha_۲$ برابر صفر است. بنابراین، تقریباً ٪۷۰ مالئیک اسید به‌صورت $H_2M$ و ٪۳۰ به‌صورت $HM^-$ وجود دارد. پس از افزایش باز، pH و همچنین کسر $HM^-$ افزایش می‌یابد. در نقطهٔ هم‌ارزی اول (pH = ۴ر۱۱)، اساساً تمام مالئات به‌صورت $HM^-$ وجود دارد ($\alpha_۱ > ۱$). بعد از نقطهٔ هم‌ارزی اول، $\alpha_۱$ کم می‌شود و $\alpha_۲$ افزایش می‌یابد. در نقطهٔ هم‌ارزی دوم (pH = ۹ر۳۸) و بعد از آن، اساساً تمام مالئات به‌صورت $M^{2-}$ وجود دارد.




**شکل ۱۱ـ۵.** ترکیب محلولهای $H_2M$ به صورت تابعی از pH




**شکل ۱۱ـ۶.** تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۰ M مالئیک اسید با ۰٫۱۰۰۰ M NaOH. منحنیهای پرنمودارهای مقادیر آلفا به صورت تابعی از حجم‌اند. منحنی شکسته نمودار pH به‌صورت تابعی از حجم است.

## ۱۱و. سؤالات و مسائل

*۱۱ـ۱. به طوری که از نام آن بر می‌آید، NaHA یک «نمک اسیدی» است، زیرا یک پروتون جهت‌دادن به باز در دسترس دارد. به طور خلاصه توضیح دهید که چرا محاسبهٔ pH برای محلول از NaHA با محاسبهٔ pH برای یک اسید ضعیف از نوع HA تفاوت دارد.

۱۱ـ۲. به طور خلاصه توضیح دهید که چرا معادلهٔ ۱۱ـ۵ به محاسبهٔ غلظت یون هیدرونیوم محلولهایی محدود می‌شود که در آنها NaHA تنها حل‌شده‌ای است که pH را تعیین می‌کند.

*۱۱ـ۳. چرا تیتراسیون تمام سه‌پروتون فسفریک اسید در محلول آبی غیرممکن است؟

۱۱ـ۴. نشان دهید که محلول آبی کدام یک از ترکیبات زیر اسیدی، بازی، یا خنثی است:


*(الف) $NH_4OAc$ *(ه) $Na_2C_2O_4$


(ب) $NaNO_2$ *(و) $Na_2HPO_4$


*(ج) $NaNO_3$ *(ز) $NaH_2PO_4$

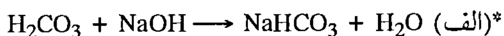

(د) $NaHC_2O_4$ *(ح) $Na_3PO_4$

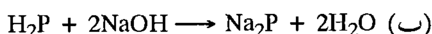
۱۱ـ۵. شناساگری پیشنهاد کنید که بتوان به‌کار برد تا یک نقطهٔ پایانی برای تیتراسیون پروتون اول $H_3AsO_4$ در اختیار بگذارد.

*۱۱ـ۶. شناساگری پیشنهاد کنید که بتواند یک نقطهٔ پایانی برای تیتراسیون دو پروتون اول $H_3AsO_4$ در اختیار بگذارید.

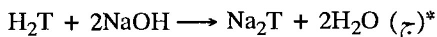
۱۱ـ۷. روشی برای تعیین مقادیر $H_3PO_4$ و $NaH_2PO_4$ در یک محلول آبی پیشنهاد کنید.

۱۱ـ۸. شناساگری مناسب برای تیتراسیون مبتنی بر واکنشهای زیر پیشنهاد کنید. (در صورت نیاز به غلظت نقطهٔ هم‌ارزی، ۰٫۰۵ M را به‌کار برید)

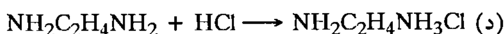

*(الف) $H_2CO_3 + NaOH \longrightarrow NaHCO_3 + H_2O$

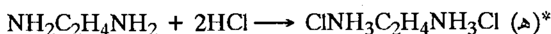

(ب) $H_2P + 2NaOH \longrightarrow Na_2P + 2H_2O$

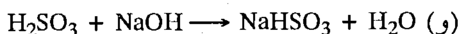
(فتالیک اسید ـ $H_2P$ = O)

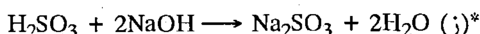

*(ج) $H_2T + 2NaOH \longrightarrow Na_2T + 2H_2O$

(تارتریک اسید $H_2T$)


(د) $NH_2C_2H_4NH_2 + HCl \longrightarrow NH_2C_2H_4NH_3Cl$


*(ه) $NH_2C_2H_4NH_2 + 2HCl \longrightarrow ClNH_3C_2H_4NH_3Cl$


(و) $H_2SO_3 + NaOH \longrightarrow NaHSO_3 + H_2O$

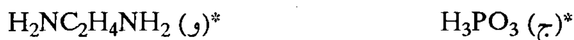

*(ز) $H_2SO_3 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_3 + 2H_2O$

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

۱۱ـ۹. pH، ۰٫۰۴۰۰ M محلولهای هر یک از ترکیبات زیر را محاسبه کنید:


*(الف) $H_3PO_4$ *(د) $H_2SO_3$


(ب) $H_2C_2O_4$ *(ه) $H_2S$


*(ج) $H_3PO_3$ *(و) $H_2NC_2H_4NH_2$

۱۱ـ۱۰. pH، ۰٫۰۴۰۰ M محلولهای هر یک از ترکیبات زیر را محاسبه کنید:


*(الف) $NaH_2PO_4$ *(د) $NaHSO_3$


(ب) $NaHC_2O_4$ *(ه) $NaHS$


*(ج) $NaH_2PO_3$ *(و) $H_2NC_2H_4NH_3^+Cl^-$

۱۱ـ۱۱. pH، ۰٫۰۴۰۰ M محلول هر یک از ترکیبات زیر را محاسبه کنید:

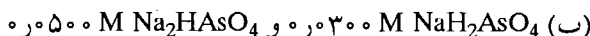

*(الف) $Na_3PO_4$ *(د) $Na_2SO_3$


(ب) $Na_2C_2O_4$ *(ه) $Na_2S$

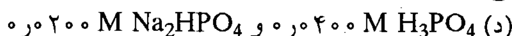

*(ج) $Na_2HPO_4$ *(و) $C_2H_4(NH_3^+Cl^-)_2$

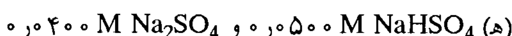
*۱۱ـ۱۲. pH محلولی راکه حاوی غلظتهای تجزیه‌ای زیر است محاسبه کنید:


(الف) ۰٫۰۵۰۰ M $H_3AsO_4$ و ۰٫۰۲۰۰ M $NaH_2AsO_4$

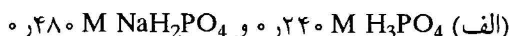

(ب) ۰٫۰۳۰۰ M $NaH_2AsO_4$ و ۰٫۰۵۰۰ M $Na_2HAsO_4$


(ج) ۰٫۰۶۰۰ M $Na_2CO_3$ و ۰٫۰۳۰۰ M $NaHCO_3$


(د) ۰٫۰۴۰۰ M $H_3PO_4$ و ۰٫۰۲۰۰ M $Na_2HPO_4$


(ه) ۰٫۰۵۰۰ M $NaHSO_4$ و ۰٫۰۴۰۰ M $Na_2SO_4$

۱۱ـ۱۳. pH محلول حاوی غلظتهای تجزیه‌ای زیر را محاسبه کنید:


(الف) ۰٫۲۴۰ M $H_3PO_4$ و ۰٫۴۸۰ M $NaH_2PO_4$


(ب) ۰٫۰۶۷۰ M $Na_2SO_3$ و ۰٫۰۳۱۵ M $NaHSO_3$


(ج) ۰٫۶۴۰ M $HOC_2H_4NH_2$ و ۰٫۷۵۰ M $HOC_2H_4NH_3Cl$


(د) ۰٫۲۴۰ M $H_2C_2O_4$ و ۰٫۰۳۶۰ M $Na_2C_2O_4$

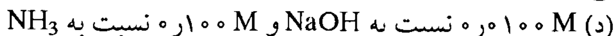

(ه) ۰٫۰۱۰۰ M $Na_2C_2O_4$ و ۰٫۰۴۰۰ M $NaHC_2O_4$

*۱۱ـ۱۴. pH هر یک از محلولهای زیر را محاسبه کنید:


(الف) ۰٫۰۱۰۰ M نسبت به HCl و ۰٫۰۲۰۰ M نسبت به پیکریک اسید


(ب) ۰٫۰۱۰۰ M نسبت به HCl و ۰٫۰۲۰۰ M نسبت به بنزوییک اسید


(ج) ۰٫۰۱۰۰ M نسبت به NaOH و ۰٫۱۰۰ M نسبت به $Na_2CO_3$


(د) ۰٫۰۱۰۰ M نسبت به NaOH و ۰٫۱۰۰ M نسبت به $NH_3$

۱۱ـ۱۵. pH محلولهای زیر را محاسبه کنید:


(الف) ۰٫۰۱۰۰ M نسبت به $HClO_4$ و ۰٫۰۳۰۰ M نسبت به مونوکلرواستیک اسید

(ب) $M$ ۱۰۰ر۰ نسبت به $HCl$ و $M$ ۱۵۰ر۰ نسبت به $H_2SO_4$
(ج) $M$ ۱۰۰ر۰ نسبت به $NaOH$ و $M$ ۳۰۰ر۰ نسبت به $Na_2S$
(د) $M$ ۱۰۰ر۰ نسبت به $NaOH$ و $M$ ۳۰۰ر۰ نسبت به سدیم استات

*۱۱-۱۶. زوج اسید / باز مزدوج اصلی را مشخص و نسبت بین آنها را در محلولی که در $pH =$ ۰۰ر۶ بافری‌شده و حاوی موارد زیر است، محاسبه کنید:

(الف) $H_2SO_3$ (ج) مالونیک اسید
(ب) سیتریک اسید (د) تارتریک اسید

۱۱-۱۷. زوج اسید / باز مزدوج اصلی را مشخص و نسبت بین آنها را در محلولی که در آن $pH =$ ۰۰ر۹ بافری‌شده و حاوی مواد زیر است محاسبه کنید:

(الف) $H_2S$ (ج) $H_3AsO_4$
(ب) اتیلن‌دیامین دی‌هیدروکلرید (د) $H_2CO_3$

*۱۱-۱۸. چند گرم از $Na_2HPO_4 . 2H_2O$ را باید به $mL$ ۴۰۰ از $M$ $H_3PO_4$ ۲۰۰ر۰ اضافه کنیم تا بافری با $pH =$ ۳۰ر۷ به دست آید؟

۱۱-۱۹. چند گرم از دی‌پتاسیم فتالات را باید به $mL$ ۷۵۰ از $M$ ۵۰۰ر۰ فتالیک اسید اضافه کنیم تا بافری با $pH =$ ۷۵ر۵ به دست آید؟

*۱۱-۲۰. $pH$ بافری که از مخلوط‌کردن $mL$ ۵۰ر۰ از $M$ $NaH_2PO_4$ ۲۰۰ر۰ با هر یک از محلولهای زیر تشکیل می‌شود چه خواهد بود:

(الف) $mL$ ۵۰ر۰ از $M$ $HCl$ ۱۲۰ر۰ ؟
(ب) $mL$ ۵۰ر۰ از $M$ $NaOH$ ۱۲۰ر۰ ؟

۱۱-۲۱. $pH$ بافری که با افزایش $mL$ ۱۰۰ از $M$ ۱۵۰ر۰ پتاسیم هیدروژن فتالات به محلولهای زیر تشکیل می‌شود، چه خواهد بود:

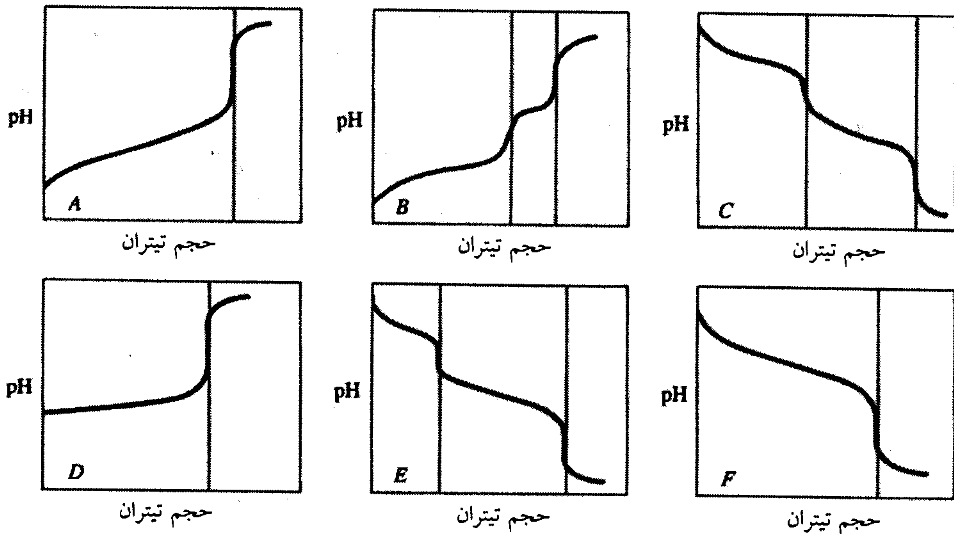
(الف) $mL$ ۱۰۰ از $M$ $NaOH$ ۰۸۰۰ر۰ ؟
(ب) $mL$ ۱۰۰ از $M$ $HCl$ ۰۸۰۰ر۰ ؟

*۱۱-۲۲. چگونه $L$ ۰۰ر۱ از یک بافر با $pH$ برابر ۶۰ر۹ از $M$ $Na_2CO_3$ ۳۰۰ر۰ و $HCl$ $M$ ۲۰۰ر۰ تهیه می‌کنید؟

۱۱-۲۳. چگونه $L$ ۰۰ر۱ از بافر ۰۰ر۷ $= pH$ را از $M$ $H_3PO_4$ ۲۰۰ر۰ و $M$ $NaOH$ ۱۶۰ر۰ تهیه می‌کنید؟

*۱۱-۲۴. چگونه $L$ ۰۰ر۱ از بافر با ۰۰ر۶ $= pH$ را از $M$ $Na_3AsO_4$ ۵۰۰ر۰ و $M$ $HCl$ ۴۰۰ر۰ تهیه می‌کنید؟

۱۱-۲۵. منحنی در شکلهای زیر را که در تیتراسیون موارد زیر انتظار دارید با حرف مشخص کنید:




(الف) دی‌سدیم مالئات، $Na_2M$، با اسید استاندارد
(ب) پیرویک اسید، HP، با باز استاندارد
(ج) سدیم کربنات، $Na_2CO_3$، با اسید استاندارد

*۱۱ـ۲۶. با مراجعه به مسئلهٔ ۱۱ـ۲۵، ترکیبی محلولی را که انتظار دارید یک منحنی مشابه یکی از نمودارهای زیر به دست دهد، شرح دهید:
(الف) منحنی *B* (ب) منحنی *A* (ج) منحنی *E*

۱۱ـ۲۷. با مراجعه به مسئلهٔ ۱۱ـ۲۵، به اختصار شرح دهید که چرا منحنی *B* نمی‌تواند تیتراسیون مخلوطی متشکل از $H_3PO_4$ و $NaH_2PO_4$ را تشریح کند.

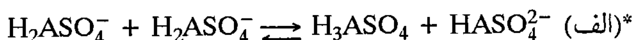
۱۱ـ۲۸. یک منحنی برای تیتراسیون ۵۰٫۰۰ mL از محلول ۰٫۱۰۰۰ M جسم A با محلول ۰٫۲۰۰۰ M ترکیب B در فهرست زیر به دست آورید. برای هر تیتراسیون، pH را بعد از افزایش ۰٫۰۰، ۱۲٫۵۰، ۲۰٫۰۰، ۲۴٫۰۰، ۲۵٫۰۰، ۲۶٫۰۰، ۳۷٫۵۰، ۴۵٫۰۰، ۴۹٫۰۰، ۵۰٫۰۰، ۵۱٫۰۰ و ۶۰٫۰۰ mL ترکیب B محاسبه کنید:

| | A | B |
|---|---|---|
| *(الف) | $Na_2CO_3$ | HCl |
| (ب) | اتیلن‌دیامین | HCl |
| *(ج) | $H_2SO_4$ | NaOH |
| (د) | $H_2SO_3$ | NaOH |

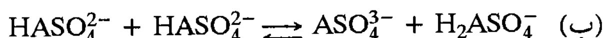
*۱۱-۲۹. یک منحنی برای تیتراسیون ۰۰ر۵۰ mL محلولی که در آن غلظت تجزیه‌ای NaOH برابر ۱۰۰۰ر۰ M و برای هیدرازین ۰۸۰۰ر۰ M است، به دست آورید. pH را بعد از افـــزایش ۰۰ر۰، ۰۰ر۱۰، ۰۰ر۲۰، ۰۰ر۲۴، ۰۰ر۲۵، ۰۰ر۲۶، ۰۰ر۳۵، ۰۰ر۴۴، ۰۰ر۴۵، ۰۰ر۴۶ و ۰۰ر۵۰ mL از ۲۰۰۰ر۰ M $HClO_4$ محاسبه کنید.

۱۱-۳۰. یک منحنی برای تـیتراسـیون ۰۰ر۵۰ mL از مـحلولی کـه در آن غـلظت تـجزیه‌ای $HClO_4$، ۱۰۰۰ر۰ M و غلظت فرمیک اسید ۰۸۰۰ر۰ M است، به‌دست آورید. PH را بـعد از افـزایش ۰۰ر۰، ۰۰ر۱۰، ۰۰ر۲۰، ۰۰ر۲۴، ۰۰ر۲۵، ۰۰ر۲۶، ۰۰ر۳۵، ۰۰ر۴۴، ۰۰ر۴۵، ۰۰ر۴۶ و ۰۰ر۵۰ mL از ۲۰۰۰ر۰ M KOH محاسبه کنید.

۱۱-۳۱. ثابتهای تعادل را برای تعادلهای زیر فرمولبندی کنید و مقادیر عددی را برای ثابتها ذکر کنید.



*(الف) $H_2ASO_4^- + H_2ASO_4^- \rightleftharpoons H_3ASO_4 + HASO_4^{2-}$



(ب) $HASO_4^{2-} + HASO_4^{2-} \rightleftharpoons ASO_4^{3-} + H_2ASO_4^-$

*۱۱-۳۲. مقدار عددی را برای ثابت تعادل واکنش زیر به دست آورید:



$$NH_4^+ + OAc^- \rightleftharpoons NH_3 + HOAc$$

۱۱-۳۳. برای مقادیری pH برابر ۰۰ر۲، ۰۰ر۶، ۰۰ر۱۰، مقادیر آلفا را برای هرگونه در محلول آبی از ترکیبات زیر محاسبه کنید:

*(الف) فتالیک اسید — (د) آرسنیک اسید

(ب) فسفریک اسید — *(ه) فسفرو اسید

*(ج) سیتریک اسید — (و) اکسالیک اسید

۱۱-۳۴. معادله‌ای به دست آورید که $\alpha_0$، $\alpha_1$، $\alpha_2$، $\alpha_3$ را برای $H_3AsO_4$ تعریف کند.

# ۱۲

# کاربرد تیتراسیونهای خنثی‌شدن

تیتراسیونهای خنثی‌شدن به طور گسترده‌ای برای تعیین غلظت آنالیتهایی به‌کار می‌روند که خود اسید یا بازند یا با عمل مناسبی به چنین گونه‌هایی تبدیل‌پذیرند [۱]. آب حلال متداول برای تیتراسیونهای خنثی‌شدن است، زیرا ارزان، غیرسمی و در دسترس است. ضریب دمایی پایین انبساط آن مزیت دیگری است. مع‌ذالک، برخی از آنالیتها را نمی‌توان در محیطهای آبی تیتر کرد، زیرا انحلالپذیری آنها خیلی پایین است، یا قدرت آنها به عنوان اسید یا باز به‌حد کافی زیاد نیست تا نقاط پایانی رضایت‌بخشی در اختیار بگذارند. این‌گونه اجسام را اغلب می‌توان در حلالی غیر از آب تیتر کرد [۲]. در اینجا بحث خود را به سیستمهای آبی محدود می‌کنیم.

---

**حلالهای غیرآبی مانند متیل‌الکل و اتیل‌الکل، استیک اسید یخی و متیل‌ایزوبوتیل کتون اغلب تیتراسیون اسیدها یا بازهایی را ممکن می‌سازند که در محلولهای آبی خیلی ضعیف‌اند.**

---

## ۱۲ الف. واکنشگرها برای واکنشهای خنثی‌سازی

در فصل ۱۰ مشاهده شد که اسیدهای قوی و بازهای قوی باعث تغییر زیادی در pH در نقطهٔ هم‌ارزی می‌شوند. بدین دلیل، محلولهای استاندارد برای تیتراسیونهای خنثی‌شدن همیشه از این واکنشگرها تهیه می‌شوند.

### ۱۲ الف ـ ۱. تهیهٔ محلول استاندارد اسید

هیدروکلریک اسید به طور وسیعی برای تیتراسیون بازها به‌کار می‌رود. محلولهای رقیق واکنشگر به طور نامتناهی پایدارند و باعث واکنشهای رسوبی مزاحم با اکثر کاتیونها نمی‌شوند.

**محلولهای HCl، $HClO_4$ و $H_2SO_4$ به‌طور نامتناهی پایدارند و هرگز، نیازی به استانداردکردن مجدد نیست.**

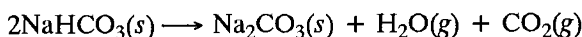
گزارش شده است که محلول ۱ر۰ M HCl را می‌توان برای حدود یک ساعت بدون اتلاف اسید جوشاند، مشروط بر اینکه آب تلف‌شده با تبخیر را متناوباً جایگزین کرد؛ محلول ۵ر۰ M را می‌توان بدون اتلاف قابل توجهی برای حداقل ده دقیقه جوشاند.

محلولهای پرکلریک اسید و سولفوریک اسید نیز پایدارند و برای تیتراسیونهایی که در آنها یون کلر با تشکیل رسوبات مزاحم می‌شود، مفیدند. محلولهای استاندارد نیتریک اسید به علت خواص اکسندگی آنها به‌ندرت به‌کار می‌روند. محلولهای استاندارد معمولاً با رقیق‌کردن حجمی تقریبی از واکنشگر غلیظ و سپس استانداردکردن محلول رقیق با یک باز استاندارد اولیه تهیه می‌شوند.

## ۱۲ الف ـ ۲. استانداردکردن اسیدها

### سدیم کربنات

اسیدها را اغلب با مقادیر وزن‌شده‌ای از سدیم کربنات استاندارد می‌کنند. سدیم کربنات با خلوص استاندارد اولیه به طور تجارتی موجود است یا می‌توان آن‌را با گرمادادن سدیم هیدروژن کربنات خالص بین ۲۷۰°C و ۳۰۰°C برای یک ساعت تهیه کرد:



$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

**سدیم کربنات به‌طور طبیعی در معادن بزرگ به‌صورت *سودای شستشو*، $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ و به‌صورت *ترونا*، $Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$ یافت می‌شود. این مواد کانی کاربرد زیادی در اکثر صنایع دارند؛ مثلاً در ساخت شیشه. سدیم کربنات با خلوص استاندارد اولیه را با خالص‌سازی کامل این مواد کانی به‌دست می‌آورند.**

به‌طوری که در شکل ۱۱ـ۴ نشان داده شد، دو نقطهٔ پایانی در تیتراسیون سدیم کربنات مشاهده می‌شود. نقطهٔ اول به تبدیل کربنات به هیدروژن کربنات مربوط است که در pH حدود ۳ر۸ رخ می‌دهد؛ نقطهٔ دوم شامل تشکیل کربنیک اسید و کربن دیوکسید است که در pH حدود ۸ر۳ مشاهده می‌شود. نقطهٔ دوم را اغلب برای استانداردکردن به‌کار می‌برند، زیرا تغییر در pH در آن در مقایسه با نقطهٔ اول بزرگتر است. با جوشاندن محلول برای مدتی کوتاه جهت حذف کربن دیوکسید که محصول واکنش است، باز هم می‌توان نقطهٔ پایانی تیزتری به دست آورد. نمونه را تا اولین ظهور رنگ اسیدی شناساگر (مانند آبی برموکرزول یا نارنجی متیل) تیتر می‌کنند. در این

نقطه محلول حاوی مقدار زیادی کربن دیوکسید حل‌شده و مقادیر کمی کربنیک اسید و هیدروژن کربنات واکنش نداده است. جوشاندن محلول در اثر حذف کربنیک اسید به طور مؤثری این بافر را تخریب می‌کند:



$$H_2CO_3(aq) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(l)$$

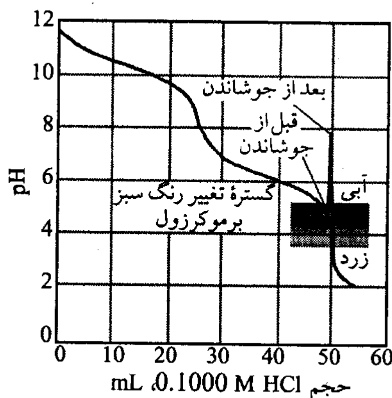
سپس محلول در اثر یون هیدروژن کربنات باقیمانده مجدداً قلیایی می‌شود (شکل ۱۲-۱ را ببینید). تیتراسیون پس از سردکردن محلول کامل می‌شود. اکنون کاهش نسبتاً زیادتری در pH طی افزایش نهایی اسید مشاهده می‌شود که به تغییر رنگ تیزتری منجر می‌شود.

یا اینکه اسید را می‌توان کمی زیادتر از مقدار مورد نیاز برای تبدیل سدیم کربنات به کربنیک اسید افزود. محلول را مانند قبل برای خارج‌کردن کربن دیوکسید می‌جوشانند و سرد می‌کنند؛ سپس اضافی اسید را با محلول رقیق باز تیتراسیون معکوس می‌نمایند. هر شناساگر مناسب برای تیتراسیون اسید قوی / باز قوی رضایت‌بخش است. نسبت حجم اسید به باز باید با تیتراسیون مستقلی تعیین شود.

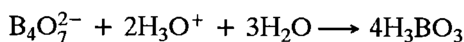
## سایر استانداردهای اولیه برای اسیدها

**تریس** -(هیدروکسی متیل) آمینومتان، $(HOCH_2)_3CNH_2$، که TRIS یا THAM نیز نامیده می‌شود، با خلوص استاندارد اولیه از منابع تجارتی در دسترس قرار می‌گیرد. این جسم از این مزیت برخوردار است که جرم نسبتاً بزرگتری به ازای یک مول از پروتونهای مصرف‌شده (۱۲۱٫۱) در مقایسه با سدیم کربنات (۵۳٫۰) دارد.

سدیم تترابورات دو آبه و جیوه (II) اکسید نیز به عنوان استاندارد اولیه پیشنهاد شده‌اند. واکنش اسید با تترابورات به صورت زیر است



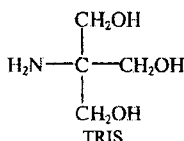

**شکل ۱۲-۱.** تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL از M ۰٫۱۰۰۰ $Na_2CO_3$ با M HCl ۰٫۱۰۰۰ بعد از افزایش حدود ۴۹ mL از HCl، محلول را می‌جوشانند تا باعث افزایش در pH نشان داده شود. تغییر در pH در اثر افزایش بیشتر HCl به مراتب بزرگتر است.



$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

---

**جرم زیاد به ازای هر مول پروتون مصرف‌شده در استاندارد اولیه مطلوب است، زیرا جرم زیادتری از واکنشگر باید مصرف شود که به کاهش در خطای نسبی توزین منجر می‌گردد.**




**TRIS با نسبت مولی ۱:۱ با یون هیدرونیوم واکنش می‌دهد.**

---

## مثال ۱۲-۱

چنانچه در نظر است حداقل ۳۰ mL از HCl برای تیتراسیون مصرف شود، جرمهای مواد زیر را که باید برای استانداردکردن محلول تقریباً ۰٫۰۴۰ مولار اسید برداشته شود مقایسه کنید: (الف) TRIS (۱۲۱ g/mol)؛ (ب) $Na_2CO_3$ (۱۰۶ g/mol)؛ (ج) $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ (۳۸۱ g/mol).

در هر مورد،

$$\text{مقدار HCl} = \text{۳۰٫۰}\ \text{mL HCl} \times \text{۰٫۰۴۰}\ \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = \text{۱٫۲}\ \text{mmol HCl}$$

(الف)

$$\text{جرم TRIS} = \text{۱٫۲}\ \text{mmol HCl} \times \frac{\text{۱ mmol TRIS}}{\text{mmol HCl}} \times \frac{\text{۰٫۱۲۱ g TRIS}}{\text{mmol TRIS}} = \text{۰٫۱۵ g}$$

(ب)

$$\text{جرم } Na_2CO_3 = \text{۱٫۲}\ \text{mmol HCl} \times \frac{\text{۱ mmol } Na_2CO_3}{\text{۲ mmol HCl}} \times \frac{\text{۰٫۱۰۶ g } Na_2CO_3}{\text{mmol } Na_2CO_3}$$

$$\text{جرم } Na_2CO_3 = \text{۰٫۰۶۴ g}$$

(ج)

$$\text{جرم } Na_2B_4O_7 . 10H_2O = \text{۱٫۲}\ \text{mmol HCl} \times \frac{\text{۱ mmol } Na_2B_4O_7 . 10H_2O}{\text{۲ mmol HCl}}$$

$$\times \frac{\text{۰٫۳۸۱ g } Na_2B_4O_7 . 10H_2O}{\text{mmol } Na_2B_4O_7 . 10H_2O} = \text{۰٫۲۳ g } Na_2B_4O_7 . 10H_2O$$

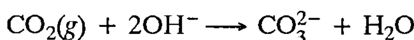
**بوراکس $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ معدنی است که در کشور بیابانی یافت می‌شود و برای محلولهای تمیزکننده به‌کار می‌رود. شکل با خلوص بالای بوراکس به عنوان استاندارد اولیه برای بازها به‌کار می‌رود.**

## ۱۲ الف ـ ۳. تهیهٔ محلول استاندارد باز

سدیم‌هیدروکسید متداولترین باز برای تهیهٔ محلولهای استاندارد است، گرچه پتاسیم هیدروکسید و باریم هیدروکسید نیز به‌کار می‌روند. هیچ‌یک از این بازها با خلوص استاندارد اولیه به دست نمی‌آید و لذا بعد از تهیه به استانداردکردن نیاز دارد.

### تأثیر کربن دیوکسید بر محلولهای استاندارد بازها

هیدروکسیدهای سدیم، پتاسیم و باریم در محلول و همچنین در حالت جامد به‌سرعت با کربن دیوکسید جّو واکنش می‌دهند و کربناتهای مربوط را تولید می‌کنند:



$$CO_2(g) + 2OH^- \longrightarrow CO_3^{2-} + H_2O$$

**جذب کربن دیوکسید توسط محلول استانداردی از سدیم یا پتاسیم هیدروکسید به یک خطای سیستماتیک منفی در تجزیه‌ای منجر می‌شود که در آن یک شناساگر با گسترهٔ بازی به‌کار رود. در صورتی‌که شناساگری با گسترهٔ اسیدی استفاده شود، هیچ خطای سیستماتیکی مشاهده نمی‌شود.**

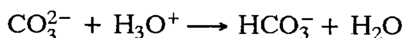
با اینکه تولید هر یون کربنات دو یون هیدروکسید مصرف می‌کند، جذب کربن‌دیوکسید توسط یک محلول باز لزوماً ظرفیت ترکیبی آن را برای یون هیدرونیوم تغییر نمی‌دهد. لذا، در نقطهٔ پایانی تیتراسیونی که به یک شناساگر با گسترهٔ اسیدی نیاز دارد (مانند سبز برموکرزول)، هر یون کربنات تولیدشده از سدیم یا پتاسیم هیدروکسید با دو یون هیدرونیوم اسید واکنش خواهد کرد (شکل ۱۲ـ۱):



$$CO_3^{2-} + 2H_3O^+ \longrightarrow H_2CO_3 + 2H_2O$$

از آنجا که مقدار یون هیدرونیوم مصرف‌شده توسط این واکنش با مقدار هیدروکسید تلف‌شده طی تشکیل یون کربنات برابر است، خطایی رخ نمی‌دهد.

متأسفانه، اکثر کاربردهای باز استاندارد به یک شناساگر با گسترهٔ تغییر رنگ بازی (مثلاً فنول فتالئین) نیاز دارند. در اینجا، هر یون کربنات هنگام مشاهدهٔ تغییر رنگ شناساگر با تنها یک یون هیدرونیوم واکنش می‌دهد:

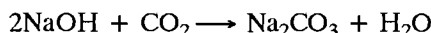


$$CO_3^{2-} + H_3O^+ \longrightarrow HCO_3^- + H_2O$$

لذا غلظت مؤثر باز با جذب کربن‌دیوکسید کاهش می‌یابد و یک خطای سیستماتیک (به‌نام خطای کربنات) حاصل می‌شود.

**مثال ۱۲-۲**

غلظت یک محلول NaOH عاری از کربنات بلافاصله بعد از تهیهٔ M ۰٫۰۵۱۱۸ به دست آمد. دقیقاً L ۱٫۰۰۰ از این محلول برای مدتی در معرض هوا قرار گرفت و g ۰٫۱۹۶۲ از $CO_2$ را جذب کرد. در صورتی‌که از فنول‌فتالئین به عنوان شناساگر استفاده شود، خطای نسبی کربناتی را که در تعیین استیک اسید با محلول آلوده‌شده به وجود می‌آید محاسبه کنید.



$$2NaOH + CO_2 \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

$$c_{Na_2CO_3} = 0.1962\,\text{g CO}_2 \times \frac{1\,\text{mol CO}_2}{44.01\,\text{g CO}_2} \times \frac{1\,\text{mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{mol CO}_2}$$

$$\times \frac{1}{1.000\,\text{L محلول}} = 4.458 \times 10^{-3}\,\text{M}$$

غلظت مؤثر $c_{NaOH}$، NaOH برای استیک اسید عبارت است از

$$c_{NaOH} = 0.05118\,\frac{\text{mol NaOH}}{\text{L}} - \frac{4.458 \times 10^{-3}\,\text{mol Na}_2\text{CO}_3}{\text{L}}$$

$$\times \frac{1\,\text{mol HAc}}{\text{mol Na}_2\text{CO}_3} \times \frac{1\,\text{mol NaOH}}{\text{mol HAc}} = 0.04672\,\text{M}$$

$$\text{خطای نسبی} = \frac{0.04672 - 0.05118}{0.05118} \times 100\% = -8.7\%$$

واکنشگرهای جامد مورد استفاده برای تهیهٔ محلولهای استاندارد باز همیشه با مقدار قابل توجهی یون کربنات آلوده‌اند. حضور این آلوده‌کننده‌ها باعث خطای کربنات نمی‌شود، مشروط بر اینکه شناساگر یکسانی برای استانداردکردن و تجزیه به‌کار رود. مع‌ذالک، این جسم به نقاط پایانی با تیزی کمتری منجر می‌شود. در نتیجهٔ معمولاً اقداماتی برای حذف یون کربنات قبل از استانداردکردن محلول یک باز صورت می‌گیرد.

---

**معمولاً حضور یون کربنات در محلول استاندارد بازها نامطلوب است، زیرا تیزی نقاط پایانی را کاهش می‌دهد.**

---

بهترین روش برای تهیهٔ محلولهای سدیم هیدروکسید عاری از کربنات، از انحلالپذیری بسیار کم سدیم کربنات در محلولهای غلیظ باز سود می‌جوید. یک محلول آبی تقریباً ٪۵۰ سدیم هیدروکسید تهیه می‌شود (یا از منابع تجارتی خریداری می‌شود). اجازه می‌دهند تا سدیم‌کربنات جامد ته‌نشین شود و مایع زلالی به دست دهد که سپس آن را سرریز و رقیق می‌کنند تا غلظت مورد نظر به دست آید. (یا اینکه، جامد را با صاف‌کردن به کمک خلأ خارج می‌سازند.)

---

**اخطار: محلولهای غلیظ NaOH (و KOH) به‌شدت خورندهٔ پوست هستند. هنگام ساختن محلولهای استاندارد NaOH، یک ماسک صورت، دستکشهای پلاستیکی و لباس محافظ باید همیشه مورد استفاده قرار گیرند.**

---

آب مورد استفاده برای تهیهٔ محلولهای عاری از کربنات باز نیز باید عاری از کربن دیوکسید باشد. آب مقطر که گاهی با کربن دیوکسید ابر سیرشده است باید برای مدت کوتاهی برای خارج‌ساختن گاز جوشانده شود. سپس قبل از واردکردن باز آب را تا دمای اتاق سرد می‌کنند، زیرا محلول داغ قلیا به‌سرعت کربن‌دیوکسید را جذب می‌کند. آب یون زدوده معمولاً حاوی مقادیر قابل توجهی کربن‌دیوکسید نیست.

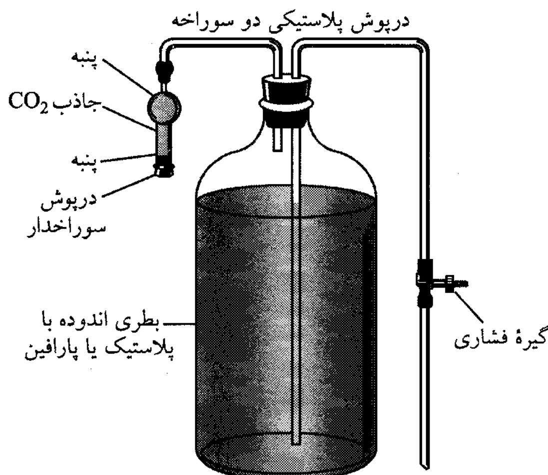
---

**آبی که با اجزای سازندهٔ جوّ در تعادل است، حاوی تنها حدود $1/5 \times 10^{-5}$ mol $CO_2$/L است، مقداری که اثر ناچیزی روی قدرت اکثر بازهای استاندارد دارد. به جای جوشاندن محلول، محلولهای ابر سیرشدهٔ $CO_2$ را می‌توان با حباب‌دهی هوا از درون آب برای چند ساعت $CO_2$زدایی کرد. این فرایند را *گازززدایی* می‌نامند و محلولی تولید می‌کند که حاوی غلظت تعادلی از $CO_2$ است.**

---

محلولهای استاندارد بازها مادام که از تماس با جوّ حفظ شوند، پایداری قابل قبولی دارند. شکل ۱۲ـ۲ آرایه‌ای را برای جلوگیری از جذب کربن دیوکسید جوّ طی ذخیره و هنگام استفاده از واکنشگر نشان می‌دهد. هوای واردشده به ظرف از روی یک جاذب جامد برای $CO_2$ مانند آهک سوددار یا آسکاریت II عبور می‌کند [۳]. آلوده‌شدنی که در اثر انتقال از این بطری ذخیره به‌بورت روی می‌دهد معمولاً ناچیز است.

یک بطری با درپوش محکم پلی‌اتیلنی معمولاً برای محافظت کوتاه‌مدت در مقابل جذب کربن دیوکسید جوّ کافی است. قبل از بستن درپوش، بطری را برای به حداقل رساندن فضای هوای درونی فشار می‌دهند. همچنین باید دقت شود که بطری بجز طی مدت کوتاهی که محتوای بطری به بورت منتقل می‌شود، بسته نگه داشته شود. محلولهای سدیم هیدروکسید




**شکل ۱۲-۲.** آرایش برای ذخیرهٔ محلول باز استاندارد

باعث می‌شوند که در نهایت بطری پلی‌اتیلنی شکننده شود.

اگر باز در بطری شیشه‌ای نگهداری شود، غلظت محلول سدیم‌هیدروکسید به‌کُندی کاهش می‌یابد (۱ر۰ تا ۳٪ر۰ در هفته). اتلاف در قدرت در اثر واکنش باز با شیشه است که سدیم‌سیلیکاتها را تشکیل می‌دهد. بدین دلیل، محلولهای استاندارد باز را نباید برای مدتی طولانی (بیشتر از یک یا دو هفته) در ظروف شیشه‌ای نگه‌داشت. مضافاً، بازها را نباید در ظروف با درپوش شیشه‌ای نگه‌داشت، زیرا واکنش بین باز و درپوش ممکن است بعد از مدت کوتاهی باعث «یخ‌زدن» درپوش شود. در نهایت، برای جلوگیری از این نوع یخ‌زدن، بورت با شیر شیشه‌ای را بعد از استفاده از محلول استاندارد باز، باید بلافاصله خالی و با آب کاملاً آبکشی کرد. این مشکل با بورتهای مجهز به شیر تفلونی پیش نمی‌آید.

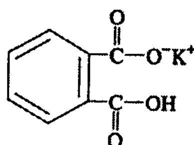
## ۱۲ الف ـ ۴. استانداردکردن بازها

چند استاندارد اولیهٔ عالی برای استانداردکردن بازها موجود است. اکثراً اسیدهای آلی ضعیف‌اند که به یک شناساگر با گسترهٔ تغییر رنگ بازی نیاز دارند.

### پتاسیم هیدروژن فتالات، $KHC_8H_4O_4$

پتاسیم هیدروژن فتالات یک استاندارد اولیهٔ ایده‌آل است. این جسم یک جامد بلوری نانمگیر است و جرم بالایی دارد (۲ر۲۰۴ g/mol). برای اکثر اهداف، نمک با خلوص تجزیه‌ای تجارتی را

می‌توان بدون خالص‌سازی بیشتر به‌کار برد. برای کارهای خیلی دقیق، پتاسیم هیدروژن فتالات با خلوص تأییدشده از مؤسسهٔ ملی استانداردها و تکنولوژی موجود است.



پتاسیم هیدروژن فتالات

### استانداردهای اولیهٔ دیگر برای بازها

بنزوییک اسید را می‌توان با خلوص استاندارد اولیه به‌دست آورد و برای استانداردکردن بازها به‌کار برد. از آنجا که انحلالپذیری آن در آب محدود است، این واکنشگر معمولاً قبل از رقیق‌کردن با آب و تیتراسیون، در اتانول حل می‌شود. یک محلول شاهد همیشه باید در این استانداردکرن تیتر شود، زیرا الکل تجارتی گاهی کمی اسیدی است.

پتاسیم هیدروژن یدات $KH(IO_3)_2$، یک استاندارد اولیهٔ عالی با جرم مولکولی بالا به‌ازای یک مول پروتون است. این جسم همچنین اسیدی قوی است که می‌تواند با استفاده از عملاً هر شناساگری با گسترهٔ تغییر رنگ بین pH از ۴ تا ۱۰ تیتر شود.

**$KH(IO_3)_2$ برعکس تمام استانداردهای اولیهٔ دیگر برای بازها، این مزیت را دارد که اسیدی قوی است و لذا انتخاب شناساگر را آسان می‌سازد.**

## ۱۲ ب. کاربردهای نوعی تیتراسیونهای خنثی‌شدن

تیتراسیونهای خنثی‌شدن برای تعیین گونه‌های معدنی، آلی و زیست‌شناختی متعددی که خواص ذاتی اسیدی یا بازی دارند به‌کار رفته‌اند. ولی کاربردهای شامل تبدیل یک آنالیت به یک اسید یا باز با عمل شیمیایی مناسب و سپس تیتراسیون با یک باز یا اسید قوی نیز به همین اندازه مهم‌اند.

**تیتراسیونهای خنثی‌سازی هنوز متداولترین روشهای تجزیه‌ای هستند.**

دو نوع عمدهٔ نقطهٔ پایانی کاربرد گسترده‌ای در تیتراسیونهای خنثی‌شدن پیدا کرده است. نوع اول نقطهٔ پایانی دیداری است که براساس شناساگرهایی مانند آنچه که در بخش ۱۰ الف تشریح

شد، استوار است. نوع دوم، نقطه پایانی *پتانسیل‌سنجی* است که در آن پتانسیل سیستم الکترود کالومل / شیشه با یک وسیلهٔ اندازه‌گیری ولتاژ تعیین می‌شود. پتانسیل اندازه‌گیری‌شده مستقیماً متناسب با pH است. نقاط پایانی پتانسیل‌سنجی در بخش ۱۸ ز تشریح می‌شوند.

## ۱۲ ب ـ ۱. تجزیهٔ عنصری

چند عنصر که در سیستمهای شیمی و زیست‌شناختی مهم‌اند به‌سهولت با روشهایی که شامل یک تیتراسیون باز / اسید به عنوان مرحلهٔ پایانی است، تعیین می‌شوند. به طور کلی، نافلزات بدین طریق تجزیه می‌شوند و عبارت‌اند از کربن، نیتروژن، کلر، برم، فلوئور و همچنین چندگونه کمتر متداول.

### نیتروژن

نیتروژن در تعداد زیادی از اجسام جالب توجه پژوهش، صنعت و کشاورزی یافت می‌شود. مثالهای نوعی عبارت‌اند از آمینو اسیدها، پروتئینها، داروهای سنتزی، کودها، مواد منفجره، خاکها، مخازن آب آشامیدنی و رنگینه‌ها. لذا، روشهای تجزیه برای تعیین نیتروژن به‌ویژه در اجسام آلی، اهمیت زیادی دارد.

متداولترین روش برای تعیین نیتروژن آلی *روش کلدال* است که مبتنی بر واکنش خنثی‌شدن است. روش سرراست است، به دستگاه خاصی نیاز ندارد و به‌راحتی در تجزیه‌های روزمرّه تعداد زیادی از نمونه‌ها به‌کار می‌رود. یکی از روشهای تعدیل‌شدهٔ کلدال، روشی استاندارد برای تعیین میزان پروتئین غلات، گوشت و سایر مواد زیست‌شناختی است. از آنجاکه اکثر پروتئینها تقریباً درصد یکسانی از نیتروژن دارند، از ضرب‌کردن این درصد در ضریب مناسبی (۶٫۲۵ برای گوشت، ۶٫۳۸ برای محصولات لبنی و ۵٫۷۰ برای غلات)، درصد پروتئین در نمونه به دست می‌آید.

در روش کلدال، نمونه در سولفوریک اسید غلیظ و داغ تجزیه می‌شود تا نیتروژن پیوندشده به یون آمونیوم تبدیل گردد. سپس محلول حاصل سرد، رقیق و بازی می‌شود. آمونیاک آزادشده تقطیر و در یک محلول اسیدی جمع‌آوری و با تیتراسیون خنثی‌شدن تعیین می‌شود.

---

**صدها هزار تعیین نیتروژن کلدال هر سال انجام می‌شود تا عمدتاً معیاری از میزان پروتئین گوشت، غلات و خوراک حیوانات به‌دست آید.**

---

مرحلهٔ بحرانی در روش کلدال تجزیه با سولفوریک اسید است که کربن و هیدروژن نمونه را به کربن دیوکسید و آب اکسید می‌کند. ولی، سرنوشت نیتروژن به حالت ترکیب آن در نمونهٔ اولیه



روش کلدال توسط شیمیدان دانمارکی در سال ۱۸۸۳ ابداع شد [۴].

**نکتهٔ ۱۲ـ۱**

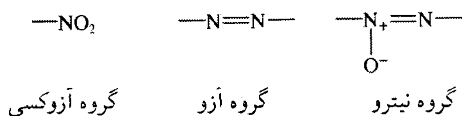
**سایر روشها برای تعیین نیتروژن آلی**

دو روش دیگر علاوه بر روش کلدال برای تعیین میزان نیتروژن مواد آلی به‌کار می‌رود. در روش *دوماس*، نمونه با گرد مس (II) اکسید مخلوط و در لولهٔ احتراق مشتعل می‌شود تا کربن دیوکسید، آب، نیتروژن و مقدار کمی از اکسیدهای نیتروژن به دست دهد. جریانی از کربن دیوکسید این محصولات را از درون بسته‌ای از مس داغ حمل می‌کند که هر اکسیدی از نیتروژن را به حالت عنصری می‌کاهد. سپس مخلوط از درون یک بورت گازی که با پتاسیم هیدروکسید غلیظ پرشده است، عبور می‌کند. نیتروژن تنها جزء سازنده‌ای است که توسط باز جذب نمی‌شود و حجم آن مستقیماً اندازه‌گیری می‌شود.

جدیدترین روش برای تعیین نیتروژن آلی شامل سوختن نمونه در $1100\,^\circ C$ برای چند دقیقه است تا نیتروژن به نیتریک‌اکسید، NO، تبدیل شود. سپس اوزون به درون مخلوط گازی وارد می‌شود تا نیتریک‌اکسید را به نیتروژن دیوکسید تبدیل کند. این واکنش تابش مرئی تولید می‌کند (*نورتابی شیمیایی*) که شدت آن متناسب با میزان نیتروژن در نمونه است. دستگاهی برای این روش از منابع تجارتی در دسترس است.

وابسته است. نیتروژن آمین و آمید به طور کمّی به یون آمونیوم تبدیل می‌شود. برعکس، گروههای نیترو، آزو، آزوکسی احتمالاً نیتروژن عنصری یا اکسیدهای مختلف نیتروژن را به دست می‌دهند که تمام آنها از محیط اسیدی داغ تلف می‌شوند. از این اتلاف می‌توان با مورد عمل قراردادن قبلی نمونه با یک عامل کاهنده برای تشکیل محصولاتی که به صورت نیتروژن‌آمین یا آمید رفتار می‌کنند جلوگیری کرد. در یک شیوهٔ پیش کاهش، سالیسیلیک اسید و سدیم تیوسولفات به محلول غلیظ سولفوریک اسید حاوی نمونه اضافه می‌شود. بعد از مدتی کوتاه، عمل هضم به طریق معمول انجام می‌شود.

برخی از ترکیبات ناجورحلقه آروماتیک مانند پیریدین و مشتقات آن به‌ویژه در برابر تجزیه با سولفوریک اسید مقاوم‌اند. در نتیجه، چنانچه احتیاطهای لازم به عمل نیاید، این گونه ترکیبات نتایج پایینی به دست خواهند داد.




### مثال ۱۲ـ۳

نمونهٔ ۷۱۲۱ر۰ گرمی از آرد گندم با روش کلدال تجزیه شد. آمونیاک تشکیل‌شده با افزایش باز غلیظ بعد از هضم با $H_2SO_4$ به درون ۰۰ر۲۵ mL از HCl، ۰۴۹۷۷ر۰ M تقطیر شد. سپس HCl اضافی با ۹۷ر۳ mL از NaOH، ۰۴۰۱۲ر۰ M تیتراسیون معکوس شد. درصد پروتئین در آرد را محاسبه کنید.

$$\text{تعداد میلی‌مول HCl} = ۲۵٫۰۰\ \text{mL HCl} \times ۰٫۰۴۹۷۷\ \frac{\text{mmol HCl}}{\text{mL HCl}} = ۱٫۲۴۴۳$$

$$\text{تعداد میلی‌مول NaOH} = ۳٫۹۷\ \text{mL NaOH} \times ۰٫۰۴۰۱۲\ \frac{\text{mmol NaOH}}{\text{mL NaOH}} = ۰٫۱۵۹۳$$

$$\text{تعداد میلی‌مول N} = ۱٫۲۴۴۳ - ۰٫۱۵۹۳ = ۱٫۰۸۵۰$$

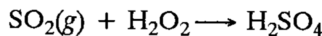
$$\text{درصد N} = \frac{۱٫۰۸۵۰\ \text{mmol N} \times ۰٫۰۱۴۰۰۷\ \text{g N/mmol N}}{۰٫۷۱۲۱\ \text{g نمونه}} \times ۱۰۰\%$$

$$= ۲٫۱۳۴۱\%$$

$$\text{درصد پروتئین} = ۲٫۱۳۴۱\%\ \text{N} \times \frac{۵٫۷۰\%\ \text{پروتئین}}{\%\ \text{N}} = ۱۲٫۱۶\%$$

## گوگرد

گوگرد موجود در مواد آلی و زیست‌شناختی به‌راحتی با سوزاندن نمونه در جریانی از اکسیژن تعیین می‌شود. گوگرد دیوکسید (و همچنین گوگرد تریوکسید) تشکیل‌شده طی اکسایش، با تقطیر به درون محلول رقیقی از هیدروژن پروکسید جمع‌آوری می‌شود:



$$SO_2(g) + H_2O_2 \longrightarrow H_2SO_4$$

سپس سولفوریک‌اسید با باز استاندارد تیتر می‌شود.

---

**گوگرددیوکسید موجود در جوّ اغلب با کشیدن نمونه‌ای به درون محلول هیدروژن پروکسید و سپس تیتراسیون سولفوریک اسید حاصل تعیین می‌شود.**

---

## سایر عناصر

سایر عناصری راکه می‌توان با روشهای خنثی‌شدن تعیین کرد در جدول ۱۲ـ۱ آمده است.

## ۱۲ ب ـ ۲. تعیین اجسام معدنی

گونه‌های معدنی زیادی را می‌توان توسط تیتراسیون با اسیدها یا بازهای قوی تعیین کرد. چند مثال در زیر آمده است.

جدول ۱۲ـ۱ تجزیهٔ عنصری مبتنی بر تیتراسیونهای خنثی‌شدن

| عنصر | تبدیل‌شدن به | محصولات جذبی یا رسوبی | تیتراسیون |
|---|---|---|---|
| N | $NH_3$ | $NH_3(g) + H_3O^+ \rightarrow NH_4^+ + H_2O$ | HCl اضافی با NaOH |
| S | $SO_2$ | $SO_2(g) + H_2O_2 \rightarrow H_2SO_4$ | NaOH |
| C | $CO_2$ | $CO_2(g) + Ba(OH)_2 \rightarrow BaCO_3(s) + H_2O$ | $Ba(OH)_2$ اضافی با HCl |
| Cl(Br) | HCl | $HCl(g) + H_2O \rightarrow Cl^- + H_3O^+$ | NaOH |
| F | $SiF_4$ | $SiF_4(g) + H_2O \rightarrow H_2SiF_6$ | NaOH |
| P | $H_3PO_4$ | $12H_2MoO_4 + 3NH_4^+ + H_3PO_4 \rightarrow$ $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 12H_2O + 3H^+$ $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \rightarrow$ $HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$ | NaOH اضافی با HCl |

### نمکهای آمونیوم

نمکهای آمونیوم به‌سهولت با تبدیل آنها به آمونیاک با باز قوی و سپس با تقطیر تعیین می‌شوند. آمونیاک جمع‌آوری و مانند روش کلدال تیتر می‌شود.

### نیتراتها و نیتریتها

روشی را که هم اکنون برای نمکهای آمونیوم تشریح شد، می‌توان برای تعیین نیترات و نیتریت معدنی گسترش داد. ابتدا این یونها با آلیاژ دوارد (Cu ٪۵۰، Al ٪۴۵، Zn ٪۵) کاهیده می‌شوند. دانه‌های آلیاژ را به‌داخل یک محلول به‌شدت قلیایی از نمونه در بالن کلدال وارد می‌کنند. بعد از کامل‌شدن واکنش، آمونیاک را تقطیر می‌کنند. آلیاژ آرند (Cu ٪۶۰، Mg ٪۴۰) نیز به عنوان عامل کاهنده به‌کار رفته است.

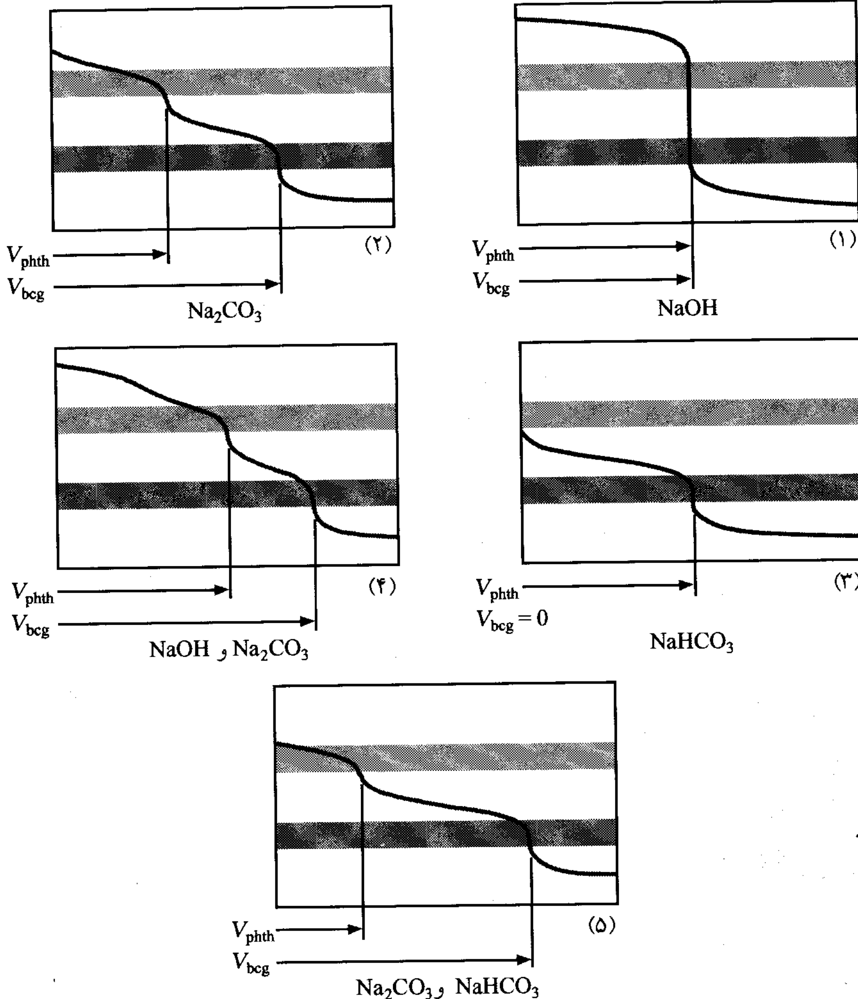
### مخلوطهای کربنات و کربنات

تعیین کیفی و کمّی اجزای تشکیل‌دهندهٔ یک محلول حاوی سدیم‌کربنات، سدیم هیدروژن کربنات و سدیم هیدروکسید به طور انفرادی یا مختلط، مثالهای جالبی از به‌کارگیری تیتراسیونهای خنثی‌شدن برای تجزیهٔ مخلوطها در اختیار می‌گذارد. بیش از دو جزء از این سه جزء نمی‌تواند به مقدار قابل توجهی در محلول وجود داشته باشد، زیرا واکنش جزء سوم را حذف می‌کند. لذا مخلوط کردن سدیم هیدروکسید با سدیم هیدروژن کربنات به تشکیل سدیم کربنات منجر می‌شود تا اینکه یکی از دو (یا هر دو) واکنش‌دهندهٔ اولیه تمام شود. اگر سدیم هیدروکسید مصرف شود، محلول حاوی سدیم کربنات و سدیم هیدروژن کربنات خواهد بود؛ در صورتی‌که سدیم هیدروژن کربنات تمام شود، سدیم کربنات و سدیم هیدروکسید باقی خواهد ماند؛ در صورتی‌که مقادیری هم مولار از سدیم هیدروژن کربنات و سدیم هیدروکسید مخلوط شوند، گونهٔ حل‌شدهٔ عمده سدیم کربنات خواهد بود.

تجزیهٔ چنین مخلوطهایی به دو تیتراسیون نیاز دارد، یکی با یک شناساگر با گسترهٔ قلیایی مانند فنول‌فتالئین و دیگری با یک شناساگر با گسترهٔ اسیدی مانند سبز برموکرزول. سپس ترکیب محلول را می‌توان از حجمهای نسبی اسید مورد نیاز برای تیتراسیون حجمهای مساوی از نمونه به دست آورد (جدول ۱۲-۲ و شکل ۱۲-۳). پس از اینکه ترکیب محلول مشخص شد، داده‌های حجمی را می‌توان برای تعیین غلظت هر جزء سازنده در نمونه به‌کار برد.

### مثال ۱۲-۴

محلولی حاوی $NaHCO_3$، $Na_2CO_3$ و NaOH به تنهایی یا به صورت مخلوطی مجاز است. تیتراسیون mL ۵۰٫۰ از نمونه تا نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین به mL ۲۲٫۱ از M HCl ۰٫۱۰۰ نیاز




**شکل ۱۲-۳.** منحنیهای تیتراسیون و گسترهٔ تغییر رنگ شناساگرها برای تجزیهٔ مخلوطهای حاوی یونهای هیدروکسید، کربنات و هیدروژن کربنات

دارد. تیتراسیون ۵۰٫۰ mL دیگر تا نقطهٔ پایانی سبز برموکرزول، ۴۸٫۴ mL از همان اسید را مصرف می‌کند. ترکیب محلول را مشخص سازید و غلظت مولار حل‌شده‌ها را در محلول اولیه محاسبه کنید.

**جدول ۱۲-۲** روابط حجمی در تجزیهٔ مخلوطهای حاوی یونهای هیدروکسید، کربنات و هیدروژن کربنات

| جزء (اجزای) سازندهٔ نمونه | رابطهٔ بین $V_{phth}$ و $V_{bcg}$ در تیتراسیون حجم یکسانی از نمونه* |
|---|---|
| $NaOH$ | $V_{phth} = V_{bcg}$ |
| $Na_2CO_3$ | $V_{phth} = \frac{۱}{۲} V_{bcg}$ |
| $NaHCO_3$ | $V_{phth} = ۰$ ؛ $V_{bcg} > ۰$ |
| $NaOH$، $Na_2CO_3$ | $V_{phth} > \frac{۱}{۲} V_{bcg}$ |
| $NaHCO_3$، $Na_2CO_3$ | $V_{phth} < \frac{۱}{۲} V_{bcg}$ |

* حجم اسید مورد نیاز برای نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین = $V_{phth}$؛ حجم اسید مورد نیاز برای نقطهٔ پایانی سبز برموکرزول = $V_{bcg}$

در صورتی‌که محلول حاوی تنها $NaOH$ باشد، حجم اسید مورد نیاز بدون توجه به شناساگر (شکل ۱۲-۳ الف) یکسان خواهد بود. به همین نحو، می‌توان حضور $Na_2CO_3$ تنها را منتفی دانست، زیرا تیتراسیون این ترکیب تا نقطهٔ پایانی سبز برموکرزول درست دو برابر حجم اسید مورد نیاز برای رسیدن به نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین مصرف خواهد کرد (شکل ۱۲-۳ ب). مع‌ذالک، در حقیقت تیتراسیون دوم به ۴۸٫۴ mL نیاز دارد. از آنجاکه کمتر از نصف این مقدار در تیتراسیون اول مصرف شده است، محلول باید حاوی مقداری $NaHCO_3$ علاوه بر $Na_2CO_3$ باشد (شکل ۱۲-۳ را ببینید). حال غلظت دو جزء سازنده را محاسبه می‌کنیم.

هنگامی‌که به نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین می‌رسیم، $CO_3^{2-}$ موجود اولیه به $HCO_3^-$ تبدیل می‌شود. لذا،

$$Na_2CO_3 \text{ مقدار } = ۲۲٫۱\ mL \times ۰٫۱۰۰\ mmol/mL = ۲٫۲۱\ mmol$$

تیتراسیون از نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین تا نقطهٔ پایانی سبز برموکرزول ($۴۸٫۴ - ۲۲٫۱ = ۲۶٫۳ mL$) شامل هم هیدروژن کربنات موجود اولیه و هم هیدروژن کربناتی است که با تیتراسیون کربنات تشکیل شده است. لذا،

$$NaHCO_3 \text{ مقدار } + Na_2CO_3 \text{ تعداد میلی‌مول } = ۲۶٫۳ \times ۰٫۱۰۰ = ۲٫۶۳\ mmol$$

از این‌رو،

$$NaHCO_3 \text{ مقدار } = ۲٫۶۳ - ۲٫۲۱ = ۰٫۴۲\ mmol$$

غلظت مولار به‌سهولت از این داده‌ها به دست می‌آید:

$$c_{Na_2CO_3} = \frac{۲٫۲۱\ mmol}{۵۰٫۰\ mL} = ۰٫۰۴۴۲\ M$$

$$c_{NaHCO_3} = \frac{۰٫۴۲\ mmol}{۵۰٫۰\ mL} = ۰٫۰۰۸۴\ M$$

روش تشریح‌شده در مثال ۱۲ـ۴ کاملاً رضایت‌بخش نیست، زیرا تغییر pH مربوط به نقطهٔ هم‌ارزی هیدروژن کربنات کافی نیست تا تغییر رنگ تیزی با یک شناساگر شیمیایی به دست دهد. در نتیجهٔ خطای نسبی ٪۱ یا بیشتر را باید انتظار داشت.

## ۱۲ ج . سؤالات و مسائل

*۱۲ـ۱. نقطهٔ جوش HCl و $CO_2$ تقریباً یکی است (‎−۸۵°C‎ و ‎−۷۸°C‎). توضیح دهید که چرا می‌توان $CO_2$ را با جوشاندن مختصر از محلول آبی خارج ساخت، در حالی‌که اساساً هیچ HCl حتی بعد از جوشاندن مختصر از محلول آبی خارج ساخت، در حالی که اساساً هیچ HCl حتی بعد از جوشاندن برای ۱ ساعت یا بیشتر تلف نمی‌شود.

۱۲ـ۲. چرا $HNO_3$ به‌ندرت برای تهیهٔ محلولهای استاندارد اسید به‌کار می‌رود؟

*۱۲ـ۳. توضیح دهید چرا $Na_2CO_3$ با خلوص استاندارد اولیه را می‌توان از $NaHCO_3$ استاندارد اولیه تهیه کرد.

۱۲ـ۴. چرا از نظر عملی مهم است محلول را نزدیک به نقطهٔ هم‌ارزی استانداردکردن $Na_2CO_3$ با اسید بجوشانیم؟

*۱۲ـ۵. به اختصار توضیح دهید چرا در تیتراسیون محلول ۰٫۰۱۰ M NaOH، $KH(IO_3)_2$ به‌عنوان استاندارد اولیه نسبت به بنزوییک اسید ترجیح داده می‌شود.

۱۲ـ۶. به اختصار موردی را شرح دهید که در آن مولاریتهٔ محلول سدیم هیدروکسید ظاهراً تحت تأثیر جذب کربن دیوکسید قرار نمی‌گیرد.

۱۲ـ۷. در صورتی‌که احتیاطهای لازم به‌عمل نیاید، چه نوع از ترکیبات آلی حاوی نیتروژن با روش کلدال به نتایج پایینی منجر خواهد شد؟

*۱۲ـ۸. چگونه ۲٫۰۰ L از محلولهای زیر را تهیه می‌کنید؟

(الف) ۰٫۰۱۵ M KOH از جامد؟

(ب) ۰٫۰۱۵ M $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ از جامد؟

(ج) ۰٫۲۰۰ M HCl از واکنشگری که چگالی آن ۱٫۰۵۷۹ g/mL و ٪۱۱٫۵۰ HCl (w/w) است؟

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

۱۲ـ۹. چگونه $500\ mL$ از محلولهای زیر را تهیه می‌کنید.

(الف) $0.250\ M\ H_2SO_4$ از واکنشگری که چگالی آن $1.1539\ g/mL$ و $H_2SO_4$ ۲۱٫۸٪ (w/w) است؟

(ب) $0.30\ M\ NaOH$ از جامد؟

(ج) $0.08000\ M\ Na_2CO_3$ از جامد خالص؟

*۱۲ـ۱۰. استانداردکردن محلولی از سدیم هیدروکسید در برابر پتاسیم هیدروژن فتالات (KHP) به نتایج زیر منجر شد.

| جرم KHP، g | ۰٫۷۹۸۷ | ۰٫۸۳۶۵ | ۰٫۸۱۰۴ | ۰٫۸۰۳۹ |
|---|---|---|---|---|
| حجم NaOH، mL | ۳۸٫۲۹ | ۳۹٫۹۶ | ۳۸٫۵۱ | ۳۸٫۲۹ |

محاسبه کنید:

(الف) مولاریتهٔ متوسط باز را

(ب) انحراف استاندارد و ضریب تغییر داده‌ها را

۱۲ـ۱۱. مولاریتهٔ پرکلریک اسید با تیتراسیون در برابر سدیم کربنات استاندارد اولیه (محصول: $CO_2$) به دست آمد؛ داده‌های زیر حاصل شد.

| جرم $Na_2CO_3$، g | ۰٫۲۰۶۸ | ۰٫۱۹۹۷ | ۰٫۲۲۴۵ | ۰٫۲۱۳۷ |
|---|---|---|---|---|
| حجم $HClO_4$، mL | ۳۶٫۳۱ | ۳۵٫۱۱ | ۳۹٫۰۰ | ۳۷٫۵۴ |

(الف) مولاریتهٔ متوسط اسید را محاسبه کنید.

(ب) انحراف استاندارد و ضریب تغییر داده‌ها را محاسبه کنید.

(ج) آیا توجیه آماری برای حذف نتیجهٔ دور افتاده وجود دارد؟

*۱۲ـ۱۲. در صورتی که $1.000\ L$ از $0.1500\ M\ NaOH$ بعد از استانداردکردن از هوا محافظت نشود و ۱۱٫۲ میلی‌مول $CO_2$ جذب کند، مولاریتهٔ جدید آن هنگام استانداردکردن در برابر محلول استاندارد HCl با استفاده از شناساگرهای زیر چه خواهد بود

(الف) فنول‌فتالئین

(ب) سبز برموکرزول

۱۲ـ۱۳. محلولی از NaOH بلافاصله بعد از استانداردکردن، $0.1019\ M$ بود. دقیقاً $500.0\ mL$ واکنشگر برای چند روز در معرض هوا قرار گرفت و $0.652\ g$ از $CO_2$ جذب کرد. خطای نسبی کربنات را در تعیین استیک‌اسید با این محلول در تیتراسیون با شناساگر فنول‌فتالئین محاسبه کنید.

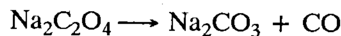
*۱۲ـ۱۴. غلظت مولار محلول HCl رقیق را در موارد زیر محاسبه کنید:

(الف) $50.00\ mL$ آن $0.6010\ g$ از AgCl به دست دهد.

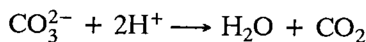
(ب) تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL از $0.04010\ M\ Ba(OH)_2$ به ۱۹٫۹۲ mL از اسید نیاز داشته باشد.
(ج) تیتراسیون ۰٫۲۶۹۴ g از $Na_2CO_3$ استاندارد اولیه به ۳۸٫۷۷ mL از اسید (محصول: $CO_2$ و $H_2O$) نیاز داشته باشد.

۱۲-۱۵. مولاریتهٔ محلول $Ba(OH)_2$ رقیق را در موارد زیر محاسبه کنید.
(الف) ۵۰٫۰۰ mL آن ۰٫۱۶۸۴ g از $BaSO_4$ تولید کند.
(ب) تیتراسیون ۰٫۴۸۱۵ g از پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد اولیه (KHP) به ۲۹٫۴۱ mL باز نیاز داشته باشد.
(ج) افزایش ۵۰٫۰۰ mL باز به ۰٫۳۶۱۴ g بنزوییک اسید، برای تیتراسیون معکوس با $0.0317\ M\ HCl$ به ۴٫۱۳ mL نیاز داشته باشد.

۱۲-۱۶. در صورتی‌که قرار باشد بین ۳۵ و ۴۵ mL از تیتران مصرف شود، گستره‌ای از جرم نمونه‌هایی راکه برای استاندارد اولیه نشان داده شده‌اند، پیشنهاد کنید.
*(الف) $0.150\ M\ HClO_4$ تیترشده در برابر $Na_2CO_3$ (محصول $CO_2$)
(ب) $0.075\ M\ HCl$ تیترشده در برابر $Na_2C_2O_4$:

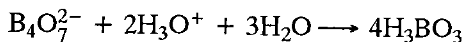


$$Na_2C_2O_4 \longrightarrow Na_2CO_3 + CO$$



$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

(ج) $0.20\ M\ NaOH$ تیترشده در برابر بنزوییک اسید
(د) $0.030\ M\ Ba(OH)_2$ تیترشده در برابر $KH(IO_3)_2$
(هـ) $0.040\ M\ HClO_4$ تیترشده در برابر TRIS
(و) $0.080\ M\ H_2SO_4$ تیترشده در برابر $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$
واکنش:



$$B_4O_7^{2-} + 2H_3O^+ + 3H_2O \longrightarrow 4H_3BO_3$$

*۱۲-۱۷. انحراف استاندارد نسبی در مولاریتهٔ محاسبه‌شدهٔ $0.0400\ M\ HCl$ را در مواردی محاسبه کنید که این اسید در برابر جرمهای به‌دست آمده در مثال ۱۲-۱ برای (الف) TRIS، (ب) $Na_2CO_3$، و (ج) $Na_2B_4O_7 . 10H_2O$ استاندارد شود. فرض کنید که انحراف استاندارد مطلق در اندازه‌گیری جرم ۰٫۰۰۰۱ g است و این اندازه‌گیری دقت مولاریتهٔ محاسبه‌شده را محدود می‌کند.

۱۲-۱۸. (الف) جرمهای پتاسیم هیدروژن فتالات (۲۰۴٫۲۲ g/mol) پتاسیم هیدروژن یدات (۳۸۹٫۹۱ g/mol) و بنزوییک اسید (۱۲۲٫۱۲ g/mol) مورد نیاز برای استانداردکردن

۳۰ر۰۰ mL از ۰ر۰۴۰۰ M NaOH را مقایسه کنید. (ب) در صورتی‌که انحراف استاندارد در اندازه‌گیری جرم در (الف) برابر ۰ر۰۰۲ g باشد و این عدم قطعیت دقت محاسبه را محدود کند، انحراف استاندارد نسبی در مولاریتهٔ باز چیست؟

*۱۲ـ۱۹. یک نمونهٔ ۵۰ر۰۰ میلی‌لیتری از شراب سفید برای رسیدن به نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین، به ۲۱ر۴۸ mL از ۰ر۰۳۷۷۶ M NaOH نیاز دارد. قدرت اسیدی شراب را برحسب گرمهای تارتریک اسید ($H_2C_4H_4O_6$؛ ۱۵۰ر۰۹ g/mol) در ۱۰۰ mL محاسبه کنید (فرض کنید که دو هیدروژن اسید تیتر می‌شوند).

۱۲ـ۲۰. ۲۵ر۰۰ mL از سرکه در یک بالن حجم‌سنجی تا ۲۵۰ mL رقیق شد. تیتراسیون ۵۰ر۰۰ mL از محلول رقیق به طور متوسط به ۳۴ر۸۸ mL از ۰ر۰۹۶۰۰ M NaOH نیاز داشت. قدرت اسیدی سرکه را برحسب درصد (w/v) استیک اسید بیان کنید.

*۱۲ـ۲۱. تیتراسیون نمونهٔ ۰ر۷۴۳۹ گرمی از $Na_2B_4O_7$ ناخالص به ۳۱ر۶۴ mL از ۰ر۱۰۸۱ M HCl نیاز داشت (۱۲ـ۱۶ و را برای واکنش ببینید). نتایج این تجزیه را برحسب درصد مواد زیر بیان کنید:

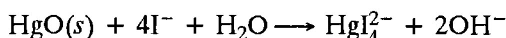
(الف) $Na_2B_4O_7$

(ب) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

(ج) $B_2O_3$

(د) B

۱۲ـ۲۲. در یک نمونهٔ ۰ر۶۳۳۴ گرمی از جیوه (II) اکسید ناخالص در اضافی نامعلومی از پتاسیم یدید حل شد.
واکنش:



$$HgO(s) + 4I^- + H_2O \longrightarrow HgI_4^{2-} + 2OH^-$$

در صورتی‌که تیتراسیون هیدروکسید آزادشده به ۴۲ر۵۹ mL از ۰ر۱۱۷۸ M HCl نیاز داشته باشد، درصد HgO در نمونه را محاسبه کنید.

*۱۲ـ۲۳. میزان فرمالدهید یک داروی حشره‌کش با وزن‌کردن ۰ر۳۱۲۴ g از نمونهٔ مایع به درون یک بالن حاوی ۵۰ر۰۰ mL از ۰ر۰۹۹۶ M NaOH و ۵۰ mL از $H_2O_2$، ۳٪، تعیین شد. واکنش زیر در اثر گرم‌کردن انجام می‌شود:



$$OH^- + HCHO + H_2O_2 \longrightarrow HCOO^- + 2H_2O$$

بعد از سردکردن، باز اضافی با ۲۳ر۳ mL از ۰ر۰۵۲۵۰ M $H_2SO_4$ تیترشد. درصد HCHO (۳۰ر۰۲۶ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

۱۲ـ۲۴. بنزوییک اسید استخراج‌شده از ۱۰۶ر۳ g از سس گوجه‌فرنگی در تیتراسیون با

$NaOH$ ۰٫۰۵۱۴M به ۱۴٫۷۶ mL نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد سدیم بنزوات (۱۴۴٫۱۰ g/mol) بیان کنید.

*۱۲ـ۲۵. مادهٔ مؤثر در آنتابیوز، داروی مورد استفاده برای معالجهٔ میخوارگی مزمن، تترااتیل‌تیورام دی‌سولفید،



(۲۹۶٫۵۴ g/mol) است. گوگرد در نمونهٔ ۰٫۴۳۲۹ گرمی داروی آنتابیوز به $SO_2$ اکسید و سپس توسط $H_2O_2$ جذب شد تا $H_2SO_4$ به دست دهد. اسید با ۲۲٫۱۳ mL از باز ۰٫۰۳۷۳۶ M مورد عمل قرار گرفت. درصد مادهٔ مؤثر در دارو را محاسبه کنید.

۱۲ـ۲۶. نمونهٔ ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از محلول تمیزکنندهٔ خانگی در یک بالن حجم‌سنجی تا ۲۵۰٫۰ mL رقیق شد. یک حجم ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری از این محلول برای رسیدن به نقطهٔ پایانی سبز برموکروزل، به ۴۰٫۳۸ mL از ۰٫۲۵۰۶ M HCl نیاز داشت. درصد $NH_3$ (w/v) در نمونه را محاسبه کنید. (فرض کنید که خصلت قلیایی از آمونیاک حاصل می‌شود.

*۱۲ـ۲۷. نمونهٔ ۰٫۱۴۰۱ گرمی از کربنات خالص‌سازی شده در ۵۰٫۰۰ mL از HCl ۰٫۱۱۴۰ M حل و برای حذف $CO_2$ جوشانده شد. تیتراسیون معکوس HCl اضافی به ۲۴٫۲۱ mL از ۰٫۰۹۸۰۲ M NaOH نیاز داشت. کربنات را شناسایی کنید.

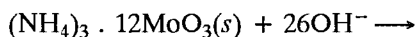
۱۲ـ۲۸. تیتراسیون محلول رقیقی از یک اسید ضعیف مجهول برای رسیدن به نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین به ۲۸٫۶۲ mL از ۰٫۱۰۸۴ M NaOH نیاز داشت. محلول تیترشده تا خشک‌شدن تبخیر شد. در صورتی‌که وزن نمک سدیم ۰٫۲۱۱۰ g به‌دست آمده باشد، جرم مولی اسید را محاسبه کنید. فرض کنید که اسید حاوی یک پروتون تیترپذیر است.

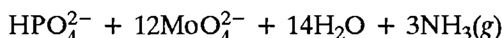
*۱۲ـ۲۹. نمونهٔ ۳٫۰۰ لیتری از هوای شهری از درون یک محلول حاوی ۵۰٫۰ mL از $Ba(OH)_2$ ۰٫۰۱۱۶ M عبور داده شد که باعث گردید $CO_2$ موجود در نمونه به صورت $BaCO_3$ رسوب داده شود. باز اضافی با ۲۳٫۶ mL از ۰٫۰۱۰۸ M HCl تا نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین تیتراسیون معکوس‌شده قسمت در میلیون $CO_2$ در هوا را (یعنی، هوا $mL\ CO_2/10^6\ mL$) را محاسبه کنید؛ ۱٫۹۸ g/L برای چگالی $CO_2$ به‌کار برید.

۱۲ـ۳۰. هوا با سرعتی برابر ۳۰٫۰ L/min از درون یک تلهٔ حاوی ۷۵ mL از $H_2O_2$، ۱٪ عبور داده شد ($H_2O_2 + SO_2 \rightarrow H_2SO_4$). بعد از ۱۰٫۰ دقیقه، $H_2SO_4$ با ۱۱٫۱ mL از

۰۰۲۰۴ر۰ M NaOH تیتر شد. قسمت در میلیون $SO_2$ (یعنی، هوا $mL\ SO_2 / 10^6\ mL$) را با درنظر گرفتن چگالی $SO_2$ برابر ۰۰۲۸۵ر۰ g/mL محاسبه کنید.

*۱۲-۳۱. هضم نمونهٔ ۱۴۱۷ر۰ گرمی یک ترکیب حاوی فسفر در مخلوطی از $HNO_3$ و $H_2SO_4$، به تشکیل $CO_2$، $H_2O$ و $H_3PO_4$ منجر شد. افزایش آمونیوم مولیبدات، جامدی با ترکیب $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$ (۱۸۷۶٫۳ g/mol) به دست داد. این رسوب صاف، شسته و در ۵۰٫۰۰ mL از ۲۰۰۰۰ر۰ M NaOH حل شد:





$$(NH_4)_3 \cdot 12MoO_3(s) + 26OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 12MoO_4^{2-} + 14H_2O + 3NH_3(g)$$

بعد از جوشاندن محلول برای خارج‌کردن $NH_3$، NaOH اضافی با ۱۴٫۱۷ mL از ۱۷۴۱ر۰ M HCl تا نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین تیتر شد. درصد فسفر در نمونه را محاسبه کنید:

*۱۲-۳۲. نمونهٔ ۸۱۶۰ر۰ گرمی حاوی دی‌متیل‌فتالات، $C_6H_4(COOCH_3)_2$ (۱۹۴٫۱۹ g/mol) و گونهٔ واکنش‌ناپذیر با ۵۰٫۰۰ mL از ۱۰۳۱ر۰ M NaOH بازروانی شد تا گروه استر آبکافت شود (این فرایند را *صابونی‌کردن* می‌نامند).



$$C_6H_4(COOCH_3)_2 + 2OH^- \longrightarrow C_6H_4(COO)_2^{2-} + 2CH_3OH$$

بعد از اتمام واکنش، NaOH اضافی با ۲۴٫۲۷ mL از ۱۶۴۴ر۰ M HCl تیتراسیون معکوس شد. درصد دی‌متیل‌فتالات در نمونه را محاسبه کنید.

*۱۲-۳۳. نئوهترامین، $C_{16}H_{21}ON_4$ (۲۸۵٫۳۷ g/mol)، یک داروی ضدحساسیت معمولی است. نمونهٔ ۱۲۴۷ر۰ گرمی حاوی این ترکیب با روش کلدال تجزیه شد. آمونیاک تولیدشده در $H_3BO_3$ جمع‌آوری گردید؛ $H_2BO_3^-$ با ۲۶٫۱۳ mL از ۱۴۷۷ر۰ M HCl تیتر شد. درصد داروی در نمونه را محاسبه کنید.

۱۲-۳۴. *شاخص مرگ* نشان می‌دهد که ۱۰ mg از گوانیدین، $CH_5N_3$، را می‌توان برای هر کیلوگرم وزن در معالجهٔ سستی عضلات به‌کار برد. نیتروژن موجود در نمونهٔ ۴ قرص به وزن کل ۷٫۵۰ g، با هضم کلدال به آمونیاک تبدیل و سپس با تقطیر به درون ۱۰۰ر۰ mL از ۱۷۵۰ر۰ M HCl وارد شد. تجزیه با تیترکردن اسید اضافی با ۱۱٫۳۷ mL از ۱۰۸۰ر۰ M NaOH کامل شد. چند عدد از این قرصها برای یک بیمار ۴۸ کیلوگرمی لازم است؟

*۱۲-۳۵. نمونهٔ ۱٫۰۴۷ گرمی از ماهی تون کنسروشده در قوطی با روش کلدال تجزیه شد؛

۲۴٫۶۱ mL از ۰٫۱۱۸۰ M HCl برای تیتراسیون آمونیاک آزاد شده مصرف شد. درصد نیتروژن در نمونه را محاسبه کنید.

۱۲ـ۳۶. گرمهای پروتئین در قوطی ۶٫۵۰ـoz حاوی ماهی تون مسئلهٔ ۱۲ـ۳۵ را محاسبه کنید (۱ oz = ۲۸٫۳g).

*۱۲ـ۳۷. نمونهٔ ۰٫۵۸۴۳ گرمی از یک مادهٔ غذایی گیاهی برای میزان N آن با روش کلدال تجزیه گردید؛ $NH_3$ آزادشده در ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۶۲M HCl جمع‌آوری شد. تیتراسیون معکوس اسید به ۱۱٫۸۹ mL از ۰٫۰۹۲۵M NaOH نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد موارد زیر بیان کنید.

*(الف) N    *(ج) $(NH_4)_2SO_4$

(ب) اوره، $H_2NCONH_2$    (د) $(NH_4)_3PO_4$

۱۲ـ۳۸. نمونهٔ ۰٫۹۰۹۲ گرمی از آرد گندم با روش کلدال تجزیه شد. آمونیاک تشکیل‌شده با تقطیر به درون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۰۶۳M HCl وارد گردید؛ تیتراسیون معکوس به ۷٫۴۶ mL از ۰٫۰۴۹۱۷M NaOH نیاز داشت. درصد پروتئین در آرد را محاسبه کنید.

*۱۲ـ۳۹. نمونهٔ ۱٫۲۱۹ گرمی $(NH_4)_2SO_4$، $NH_4NO_3$ و گونه‌های واکنش‌ناپذیر در یک بالن حجم‌سنجی تا ۲۰۰ mL رقیق شد. ۵۰٫۰۰ mL از این محلول با قلیای قوی بازی شد، و آمونیاک آزادشده به درون ۳۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۸۴۲۱ M HCl تقطیر گردید. HCl اضافی به ۱۰٫۱۷mL از ۰٫۰۸۸۰۲M NaOH نیاز داشت. یک حجم ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از نمونه بعد از افزایش آلیاژ دوارد قلیایی گردید و $NO_3^-$ به $NH_3$ کاهیده شد. سپس $NH_3$ حاصل از هم $NH_4^+$ و هم $NO_3^-$ به درون ۳۰٫۰۰ mL از اسید استاندارد تقطیر و با ۱۴٫۱۶ mL باز تیتراسیون معکوس شد. درصد $(NH_4)_2SO_4$ و $NH_4NO_3$ در نمونه را محاسبه کنید.

*۱۲ـ۴۰. نمونهٔ ۱٫۲۱۷ گرمی از KOH تجارتی آلوده با $K_2CO_3$ در آب حل و محلول حاصل تا ۵۰۰٫۰۰ mL رقیق شد. یک حجم ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری از این محلول با ۴۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۳۰۴M HCl مورد عمل قرار گرفت و برای حذف $CO_2$ جوشانده شد. اسید اضافی ۴٫۷۴mL از ۰٫۰۴۹۸۳M NaOH را مصرف کرد (شناساگر فنول‌فتالئین). مقداری اضافی از $BaCl_2$ خنثی به ۵۰٫۰۰ mL دیگر اضافه گردید و $BaCO_3$ رسوب داده شد. سپس محلول ۲۸٫۵۶ mL از اسید تا نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین تیتر شد. درصد KOH و $K_2CO_3$ و $H_2O$ در نمونه را با فرض اینکه تنها این ترکیبات حضور دارند، محاسبه کنید.

۱۲ـ۴۱. نمونهٔ ۰٫۵۰۰۰ گرمی حاوی $NaHCO_3$، $Na_2CO_3$ و $H_2O$ در آب حل و تا

۰٫۲۵۰ mL رقیق شد. یک حجم ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری با ۵۰٫۰۰ mL از HCl ۰٫۱۲۵۵ M جوشانده شد. بعد از سردکردن، اسید اضافی در محلول، در تیتراسیون تا نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین، به ۲٫۳۴ mL NaOH ۰٫۱۰۶۳M نیاز داشت. ۲۵٫۰۰ mL دیگر با $BaCl_2$ اضافی و ۲۵٫۰۰ mL باز مورد عمل قرار گرفت؛ بعد از رسوب‌دادن تمام کربناتها، تیتراسیون باز اضافی به ۷٫۶۳ mL از HCl نیاز داشت. ترکیب درصد مخلوط را محاسبه کنید.

*۱۲-۴۲. حجم ۰٫۰۶۱۲۲ M HCl مورد نیاز برای تیتراسیون هر یک از موارد زیر را محاسبه کنید.

(الف) ۲۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۵۵ M $Na_3PO_4$ تا نقطهٔ پایانی تیمول فتالئین

(ب) ۲۵٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۵۵ M $Na_3PO_4$ تا نقطهٔ پایانی سبز برموکرزول

(ج) ۴۰٫۰۰ mL از محلولی که نسبت به ۰٫۰۲۱۰۲ M $Na_3PO_4$ و نسبت به ۰٫۰۱۶۵۵ M $Na_2HPO_4$ است، تا نقطهٔ پایانی تیمول فتالئین

(د) ۲۰٫۰۰ mL از محلولی که نسبت به ۰٫۰۲۱۰۲ M $Na_3PO_4$ و نسبت به ۰٫۰۱۶۵۵ M NaOH است تا نقطهٔ پایانی تیمول‌فتالئین

۱۲-۴۳. حجم ۰٫۰۷۷۳۱ M NaOH مورد نیاز برای تیتراسیونهای زیر را محاسبه کنید.

(الف) ۲۵٫۰۰ mL محلولی که نسبت به ۰٫۰۳۰۰۰ M HCl و نسبت به $H_3PO_4$ ۰٫۰۱۰۰۰ M است تا نقطهٔ پایانی سبز برموکرزول

(ب) محلول (الف) تا نقطهٔ پایانی تیمول‌فتالئین

(ج) ۳۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۶۴۰۷ M $NaH_2PO_4$ تا نقطهٔ پایانی تیمول‌فتالئین

(د) ۲۵٫۰۰ mL محلولی که نسبت به ۰٫۰۲۰۰۰ M $H_3PO_4$ و نسبت به $NaH_2PO_4$ ۰٫۰۳۰۰۰ M است تا نقطهٔ پایانی تیمول‌فتالئین

*۱۲-۴۴. مجموعه‌ای از محلولهای حاوی NaOH، $Na_2CO_3$ و $NaHCO_3$ به تنهایی یا در مخلوط، با ۰٫۱۲۰۲ M HCl تیتر شد. حجمهای اسید مورد نیاز برای تیتراسیون حجمهای ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از هر محلول تا نقطهٔ پایانی (۱) فنول‌فتالئین و (۲) سبز برموکرزول در جدول زیر آمده است. با استفاده از این اطلاعات، ترکیب محلولها را به دست آورید. به‌علاوه، تعداد میلی‌گرمهای هر حل‌شده در میلی‌لیتر محلول را محاسبه کنید.

| | (۱) | (۲) |
|---|---|---|
| (الف) | ۲۲٫۴۲ | ۲۲٫۴۴ |
| (ب) | ۱۵٫۶۷ | ۴۲٫۱۳ |
| (ج) | ۲۹٫۶۴ | ۳۶٫۴۲ |
| (د) | ۱۶٫۱۲ | ۳۲٫۲۳ |
| (هـ) | ۰٫۰۰ | ۳۳٫۳۳ |

۱۲ـ۴۵. مجموعه‌ای از محلولهای حاوی NaOH، $Na_3AsO_4$ و $Na_2HAsO_4$ به تنهایی یا در مخلوط، با ۰٫۰۸۶۰۱ M HCl تیتر شد. حجمهای اسید مورد نیاز برای تیتراسیون حجمهای ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از هر محلول تا نقطهٔ پایانی (۱) فنول‌فتالئین و (۲) سبز برموکرزول در جدول زیر آمده است. با استفاده از این اطلاعات، ترکیب محلولها را به دست آورید. به علاوه، تعداد میلی‌گرمهای هر حل‌شده در میلی‌لیتر محلول را محاسبه کنید.

| | (۱) | (۲) |
|---|---|---|
| (الف) | ۰٫۰۰ | ۱۸٫۱۵ |
| (ب) | ۲۱٫۰۰ | ۲۸٫۱۵ |
| (ج) | ۱۹٫۸۰ | ۳۹٫۶۱ |
| (د) | ۱۸٫۰۴ | ۱۸٫۰۳ |
| (هـ) | ۱۶٫۰۰ | ۳۷٫۳۷ |

## مراجع

1. D. Rosenthal and P. Zuman, in *Treatise on Analytical Chemistry,* 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving. Eds., Part I, Vol. 2, Chapter 18. New York: Wiley, 1979.

2. *Treatise on Analytical chemistry*, 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving. Eds., Part I, Vol. 2, Chapters 19A-19E. New York: Wiley, 1979.

3. J. Kjeldahl, *Z. Anal. Chem,* **1883**, *22*, 366.

# ۱۳

# تیترسنجی رسوبی

تیترسنجی رسوبی که مبتنی بر واکنشهایی است که ترکیبات یونی با انحلالپذیری محدود به دست می‌دهند، یکی از قدیمیترین روشهای تجزیه‌ای است که به اواسط سالهای ۱۸۰۰ برمی‌گردد. معذالک، سرعت کُند تشکیل اکثر رسوبات، تعداد عوامل رسوب‌دهنده‌ای را که می‌توانند در تیترسنجی به‌کار روند، به تعداد انگشت‌شماری محدود می‌کند. در حال حاضر مهمترین و پرکاربردترین عامل رسوب‌دهنده نقره نیترات است که برای تعیین هالوژنها، آنیونهای هالوژن مانند ($SCN^-$، $CN^-$، $CNO^-$)، مرکاپتانها، اسیدهای چرب و چند آنیون معدنی دووالانسی به‌کار می‌رود. روشهای تیترسنجی مبتنی بر نقره‌نیترات راگاهی روشهای *نقره‌سنجی* می‌نامند. در این کتاب، بحث تیترسنجی رسوبی خود را به روشهای نقره‌سنجی محدود می‌کنیم.

---

**اصطلاح *نقره‌سنجی* از نام لاتین *آرژانتوم*، یعنی نقره مشتق شده است.**

---

## ۱۳ الف. منحنی تیتراسیون

منحنی تیتراسیون برای واکنشهای رسوبی کاملاً مشابه روشهایی که در بخش ۱۰ ب ـ ۱ برای تیتراسیونهای شامل اسیدها و بازهای قوی بحث شدند، به دست می‌آید. تنها تفاوت این است که به جای ثابت حاصلضرب یونی آب، حاصلضرب انحلالپذیری رسوب به‌کار می‌رود. مثالی که در زیر می‌آید، نشان می‌دهد که چگونه تابع ـ p برای ناحیهٔ قبل از نقطهٔ هم‌ارزی، نقطهٔ هم‌ارزی و ناحیهٔ بعد از نقطهٔ هم‌ارزی یک تیتراسیون رسوبی نوعی به دست می‌آید. این محاسبات را با محاسبات برای سیستم اسید / باز قوی نشان داده‌شده در مثال ۱۰-۱ مقایسه کنید.

### مثال ۱۳-۱

pAg محلول را طی تیتراسیون $50٫00\ \text{mL}$ از $0٫0500\ \text{M NaCl}$ با $0٫1000\ \text{M AgNO}_3$ بعد از افزایش حجمهای زیر از واکنشگر محاسبه کنید: (الف) $0٫00\ \text{mL}$ ؛ (ب) $24٫50\ \text{mL}$؛ (ج) $25٫00\ \text{mL}$؛ (د) $25٫50\ \text{mL}$.

(الف) از آنجا که هیچ $AgNO_3$ ای اضافه نشده است، $[Ag^+] = 0$ و pAg نامعین است.

(ب) چنانچه $24٫50\ \text{mL}$ اضافه شود، $[Ag^+]$ خیلی کوچک است و نمی‌تواند از ملاحظات استوکیومتری محاسبه شود، ولی $[Cl^-]$ می‌تواند مستقیماً به دست آید.

$$[Cl^-] \cong c_{NaCl} \frac{\text{تعداد میلی‌مول } Cl^- \text{ اولیه} - \text{تعداد میلی‌مول } AgNO_3}{\text{حجم کل محلول}}$$

$$= \frac{(50٫00 \times 0٫0500 - 24٫50 \times 0٫1000)}{50٫00 + 24٫50} = 6٫71 \times 10^{-4}$$

$$[Ag^+] = K_{sp} / (6٫71 \times 10^{-4}) = 1٫82 \times 10^{-10} / (6٫71 \times 10^{-4}) = 2٫71 \times 10^{-7}$$

$$pAg = -\log (2٫71 \times 10^{-7}) = 6٫57$$

(ج) این نقطهٔ هم‌ارزی است که در آن $[Cl^-] = [Ag^+]$ و

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{1٫82 \times 10^{-10}} = 1٫35 \times 10^{-5}$$

$$pAg = -\log (1٫35 \times 10^{-5}) = 4٫87$$

(د)

$$[Ag^+] = c_{AgNO_3} = \frac{(25٫50 \times 0٫1000 - 50٫00 \times 0٫0500)}{75٫50} = 6٫62 \times 10^{-4}$$

$$pAg = -\log (6٫62 \times 10^{-4}) = 3٫18$$

---

**با گرفتن لگاریتم منفی از هر دو طرف رابطهٔ حاصلضرب انحلالپذیری می‌توان یک رابطهٔ مفید به دست آورد. لذا برای نقره کلرید**

$$-\log K_{sp} = -\log[Ag^+][Cl^-]$$

$$= -\log([Ag^+] - \log[Cl^-])$$

$$pK_{sp} = pAg + pCl$$

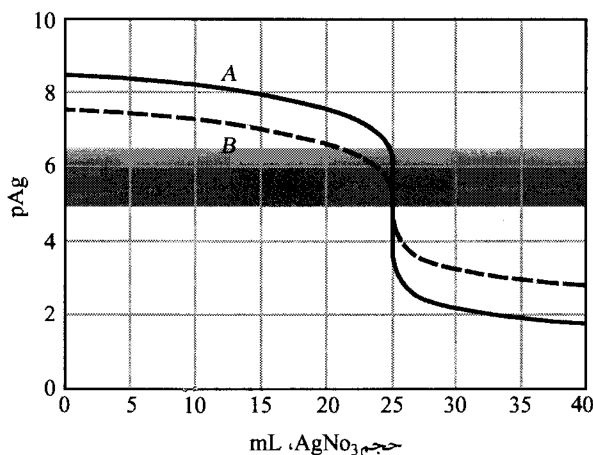
**این رابطه را با رابطه در مثال ۱۰-۱ مقایسه کنید.**

---

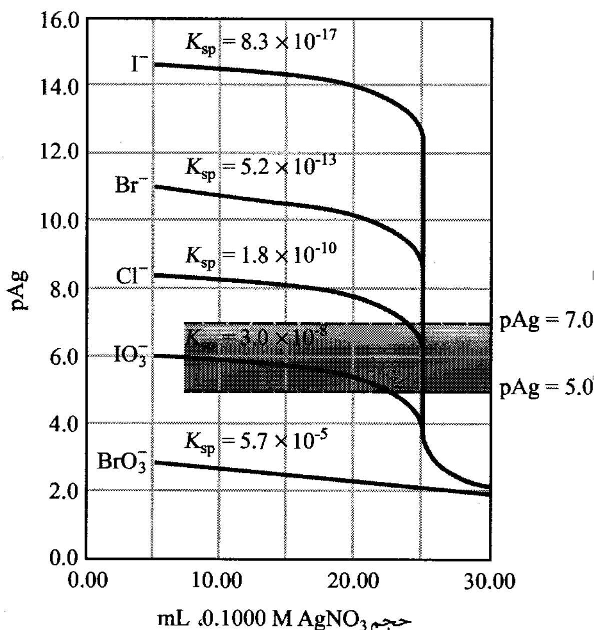
**این منحنی تیتراسیون را همچنین می‌توان از رابطهٔ موازنهٔ بار که در نکتهٔ ۱۰-۱ نشان داده شده است، به دست آورد.**

شکل ۱۳-۱ منحنیهای تیتراسیون کلرید را که با استفاده از روشهای نشان داده شده در مثال ۱۳-۱ به‌دست آمده‌اند، نشان می‌دهد. به اثر غلظت آنالیت و واکنشگر بر بزرگی تغییر در pAg در ناحیهٔ نقطه هم‌ارزی توجه کنید. اثر در اینجا مشابهٔ اثری است که برای تیتراسیونهای اسید / باز در شکل ۱۰-۳ نشان داده شده است. به‌طوری که در ناحیهٔ سایه‌دار در شکل نشان داده شده است، یک شناساگر با گسترهٔ pAg از ۴ تا ۶، نقطهٔ پایانی تیزی در تیتراسیون محلول کلرید ۰٫۰۵ M در اختیار می‌گذارد. در مقابل، برای محلولهای رقیقتر، نقطهٔ پایانی در گسترهٔ به اندازهٔ کافی بزرگی از حجم واکنشگر کشیده می‌شود که تعیین دقیق نقطهٔ پایانی را غیرممکن می‌سازد. یعنی، تغییر رنگ در حدود ۲۴ mL شروع و در حدود ۲۶ mL کامل می‌شود.

شکل ۱۳-۲ اثر حاصلضرب انحلالپذیری را بر تیزی نقطهٔ پایانی تیتراسیون با ۰٫۱ M نقره نیترات نشان می‌دهد. واضح است که تغییر در pAg در نقطهٔ هم‌ارزی از با کوچکترشدن حاصلضرب انحلالپذیری ــ یعنی با کاملترشدن واکنش بین آنالیت و نقره‌نیترات ــ زیادتر می‌شود. با انتخاب دقیق شناساگر، یعنی شناساگری که در ناحیهٔ pAg از ۴ تا ۶ تغییر رنگ دهد، تیتراسیون یون کلرید با حداقل خطای تیتراسیون ممکن می‌شود. توجه کنید که یونهای تشکیل‌دهندهٔ رسوب با حاصلضرب انحلالپذیری خیلی بزرگتر از حدود $10^{-10}$، نقطهٔ پایانی رضایت‌بخشی به دست نمی‌دهند.




**شکل ۱۳-۱.** تأثیر غلظت تیتران بر منحنیهای تیتراسیون: A، ۵۰٫۰۰ mL از NaCl، ۰٫۰۵۰۰ M با AgNO3، ۰٫۱۰۰۰ M؛ B، ۵۰٫۰۰ mL از NaCl، ۰٫۰۰۵۰۰ M با AgNO3، ۰٫۰۱۰۰۰ M




شکل ۱۳-۲. تأثیر کامل‌شدن واکنش بر منحنیهای تیتراسیون. برای هر منحنی mL ۵۰٫۰۰ از محلول M ۰٫۰۵۰۰ آنیون با $AgNO_3$ M ۰٫۱۰۰۰ تیتر شد.

## ۱۳ ب . نقطهٔ پایانی تیتراسیون نقره‌سنجی

سه نوع نقطهٔ پایانی برای تیتراسیونهای با نقره نیترات به‌کار می‌رود: (۱) شناساگرهای شیمیایی، (۲) پتانسیل‌سنجی و (۳) آمپرسنجی. برخی از شناساگرهای شیمیایی در بخش ۱۳ ب - ۱ تشریح شده‌اند. نقاط پایانی پتانسیل‌سنجی براساس اندازه‌گیری پتانسیل الکترود نقره‌ای که در محلول آنالیت فرو رفته است، استوارند؛ نقاط پایانی آمپرسنجی شامل تعیین جریانی می‌باشند که بین یک زوج میکروالکترود نقره در محلول آنالیت تولید می‌شود. شناساگرهای پتانسیل‌سنجی در بخش ۱۸ ز بحث می‌شوند.

### ۱۳ ب - ۱. شناساگرهای شیمیایی برای تیتراسیونهای رسوبی

نقطهٔ پایانی تولیدشده توسط یک شناساگر شیمیایی معمولاً شامل یک تغییر رنگ، یا گهگاه، ظاهرشدن یا ناپدیدشدن کدری در محلول مورد تیتراسیون است. شرایط برای یک شناساگر تیتراسیون رسوبی مانند شرایط برای شناساگر تیتراسیون خنثی‌شدن است: (۱) تغییر رنگ باید در گسترهٔ محدودی از تابع - p واکنشگر یا آنالیت صورت گیرد، (۲) تغییر رنگ باید در قسمت شیب تند منحنی تیتراسیون آنالیت انجام شود. مثلاً، در شکل ۱۳-۲ مشاهده می‌کنیم که

شناساگر نشان داده شده باید نقطهٔ پایانی رضایت‌بخشی برای تیتراسیون یونهای یدید و برمید ولی نه برای کلرید در اختیار بگذارد. یک شناساگر با گسترهٔ pAg از ۶٫۰ تا ۴٫۰ باید برای یونهای کلرید رضایت‌بخش باشد. سه شناساگری که برای تیتراسیونهای نقره‌سنجی کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده‌اند، در بخشهای زیر بررسی می‌شوند.

### یون کرومات؛ روش مُر

سدیم کرومات می‌تواند به عنوان شناساگر برای تعیین نقره‌سنجی یونهای کلرید، برمید و سیانید در اثر واکنش با یون نقره تا تشکیل رسوب نقره کرومات ($Ag_2CrO_4$) قرمز آجری در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی به‌کار رود. غلظت یون نقره در هم‌ارزی شیمیایی در تیتراسیون کلرید با یونهای نقره توسط رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$[Ag^+] = \sqrt{K_{sp}} = \sqrt{۱٫۸۲ \times ۱۰^{-۱۰}} = ۱٫۳۵ \times ۱۰^{-۵}\,M$$

غلظت یون کرومات لازم برای شروع تشکیل نقره کرومات در این شرایط را می‌توان از حاصلضرب انحلالپذیری نقره کرومات محاسبه کرد،

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{۱٫۲ \times ۱۰^{-۱۲}}{[Ag^+]^2} = \frac{۱٫۲ \times ۱۰^{-۱۲}}{(۱٫۳۵ \times ۱۰^{-۵})^۲} = ۶٫۶ \times ۱۰^{-۳}$$

بنابراین، به طور کلی مقداری یون کرومات که این غلظت را به دست دهد باید برای ظهور رسوب قرمز رنگ درست بعد از نقطهٔ هم‌ارزی اضافه شود. مع‌ذالک، در حقیقت غلظت یون کرومات $۶٫۶ \times ۱۰^{-۳}\,M$ چنان رنگ زرد تندی به محلول می‌دهد که تشکیل نقره‌کرومات قرمز به‌سهولت تشخیص داده نمی‌شود و بدین دلیل غلظتهای کمتری از یون کرومات معمولاً به‌کار برده می‌شود. در نتیجه، مقداری نقره نیترات اضافی برای شروع رسوب‌کردن مورد نیاز است. مقداری اضافی از شناساگر نیز باید اضافه شود تا نقره کرومات کافی برای تشخیص تولید کند. این دو عامل خطای سیستماتیک مثبتی در روش مُر به وجود می‌آورند که در غلظتهای کمتر از حدود ۰٫۱ M از واکنشگر، بزرگی آن قابل توجه می‌شود. تصحیح برای این خطا به‌سهولت می‌تواند با تیتراسیون یک محلول شاهد تعلیقی از کلسیم کربنات عاری از کلرید انجام شود. یا اینکه، محلول نقره‌نیترات را می‌توان در برابر سدیم کلرید با خلوص استاندارد اولیه و با به‌کارگیری همان شرایط مورد استفاده در تجزیه، استاندارد کرد. این روش نه تنها اضافه مصرف واکنشگر را جبران می‌کند، بلکه تیزبینی تجزیه‌گر را در آشکارسازی ظهور رنگ افزایش می‌دهد.

روش مُر باید در pH از ۷ تا ۱۰ انجام شود، زیرا یون کرومات باز مزدوج کرومیک اسید

---

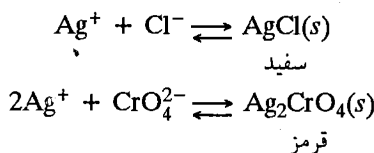
**روش مُر ابتدا در سال ۱۸۶۵ توسط ک.ف. مُر که یک شیمی‌دان دارویی آلمانی بود و کارهای زیادی در توسعهٔ تیترسنجی انجام داد، تشریح شد.**

---

ضعیف است. در نتیجه، در محلولهای اسیدی‌تر، غلظت یون کرومات برای تولید رسوب در نقطهٔ هم‌ارزی بسیار پایین است. معمولاً، pH مناسب با سیرکردن محلول آنالیت، با سدیم هیدروژن کربنات به دست می‌آید.

---

**روش مُر برای کلرید**




---

## شناساگرهای جذب سطحی؛ روش فاجانز

*شناساگر جذب سطحی* یک ترکیب آلی است که تمایل دارد در سطح جامد در تیتراسیون رسوبی جذب سطحی شود. به طور آرمانی، جذب سطحی (یا واجذبی) نزدیک به نقطهٔ هم‌ارزی صورت می‌گیرد و نه تنها به تغییر رنگ، بلکه به انتقال رنگ از محلول به جامد (یا برعکس) نیز منجر می‌شود.

---

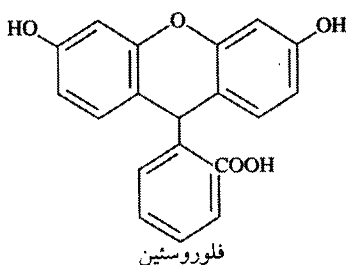
**شناساگرهای جذب سطحی ابتدا در سال ۱۹۲۶ توسط کاسیمیر فاجانز، شیمیدان لهستانی تشریح شدند.**

---

فلوروسئین یک شناساگر جذب سطحی نوعی است که برای تیتراسیون یون کلرید با نقره‌نیترات مفید است. فلوروسئین در محلول آبی به طور جزئی به یونهای هیدرونیوم و یونهای فلوروسئینات با بار منفی که زرد سبزند، تفکیک می‌شود. یون فلوروسئینات یک نمک نقرهٔ قرمز روشن تشکیل می‌دهد. ولی هر زمان که این رنگینه به عنوان شناساگر به‌کار می‌رود، *غلظت آن هیچ‌گاه به اندازهٔ کافی بزرگ نیست تا به‌صورت نقره فلوروسئینات رسوب دهد.*

در مراحل اولیهٔ تیتراسیون یون کلرید با نقره‌نیترات، ذرات نقره‌کلرید کلوییدی به علت جذب سطحی یونهای کلرید اضافی، بار منفی دارند (بخش ۶ الف ـ ۲). آنیونهای رنگینه توسط دفع الکتروستاتیکی از این سطح دفع می‌شوند و رنگ زرد سبزی به محلول می‌دهند. ولی بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، ذرات نقره‌کلرید به‌شدت یونهای نقره را جذب می‌کنند و لذا دارای بار مثبت

می‌شوند. سپس، آنیونهای فلوروسئینات به درون لایهٔ یونی *مخالف* که هر ذرهٔ نقره‌کلرید کلوییدی را احاطه کرده است، جذب می‌شوند. نتیجهٔ نهایی ظاهرشدن رنگ قرمز نقره فلوروسئینات در لایهٔ *سطحی محلول اطراف جامد است*. باید تأکید کرد که تغییر رنگ یک فرایند جذب *سطحی* (نه رسوبی) است، زیرا حاصلضرب انحلالپذیری نقره فلوروسئینات هیچ‌گاه فرا نمی‌رسد. جذب سطحی برگشت‌پذیر است و رنگینه در تیتراسیون معکوس با یون کلرید واجذب می‌شود.

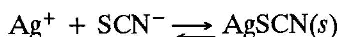



فلوروسئین

تیتراسیونهای شامل شناساگرهای جذب سطحی، سریع، دقیق و قابل اعتمادند، ولی کاربرد آنها به چند واکنش رسوبی که در آنها رسوب کلوییدی به‌سرعت تشکیل می‌گردد، محدود می‌شود.

## یون آهن (III)؛ روش فولهارد

در روش فولهارد، یونهای نقره با محلول استاندارد یون تیوسیانات تیتر می‌شوند:



$$Ag^+ + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s)$$

---

**روش فولهارد ابتدا در سال ۱۸۷۴ توسط جاکوب فولهارد، شیمیدان آلمانی تشریح شد.**

---

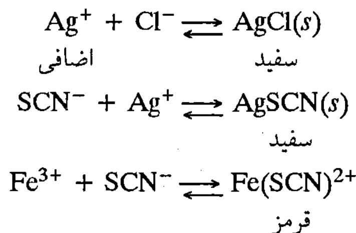
آهن (III) به عنوان شناساگر عمل می‌کند. با اولین مقدار اضافی جزئی یون تیوسیانات، محلول قرمز می‌شود:



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons \underset{\text{قرمز}}{FeSCN^{2+}} \qquad K_f = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][SCN^-]} = 1.05 \times 10^3$$

تیتراسیون باید در محلول اسیدی انجام شود تا از رسوب‌دادن آهن (III) به صورت هیدروکسید جلوگیری به عمل آید.

**روش فولهارد برای کلرید.**



$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$$

اضافی — سفید

$$SCN^- + Ag^+ \rightleftharpoons AgSCN(s)$$

سفید

$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}$$

قرمز

**در روش فولهارد، محلول آنالیت باید به‌شدت اسیدی باشد.**

غلظت شناساگر در تیتراسیون فولهارد بحرانی نیست. در واقع، محاسباتی مانند محاسبات نشان داده شده در نکتهٔ ۱۳ـ۱ نشان می‌دهد که اگر غلظت آهن (III) بین ۰ر۰۰۲ و ۱ر۶ M نگه داشته شود، خطای تیتراسیون یک قسمت در هزار یا کمتر محتمل است. در عمل مشاهده شده است که غلظت شناساگر بیشتر از ۰ر۲ M رنگ کافی به محلول می‌دهد تا به علت رنگ زرد $Fe^{3+}$، تشخیص کمپلکس تیوسیانات را مشکل سازد. بنابراین، غلظتهای کمتر (معمولاً حدود ۰ر۰۱ M) آهن (III) ترجیح داده می‌شود.

مهمترین کاربرد روش فولهارد تغیین غیرمستقیم یونهای هالید است. مقدار اضافی معلومی از محلول استاندارد نقره‌نیترات به نمونه اضافه می‌شود و سپس یون نقرهٔ اضافی توسط تیتراسیون معکوس با محلول استاندارد تیوسیانات تعیین می‌شود. محیط اسیدی قوی مورد نیاز برای روش فولهارد در مقایسه با سایر روشهای تجزیهٔ هالیدها امتیازی است، زیرا یونهایی مانند کربنات، اکسالات و آرسنات (که نمکهای نقرهٔ کم محلول در محیط خنثی ولی نه در محیط اسیدی تشکیل می‌دهند) مزاحم نمی‌شوند.

**نکتهٔ ۱۳ـ۱**

از تجزیه پیدا شده است که مشاهده‌کننده درست هنگامی می‌تواند رنگ قرمز $Fe(SCN)^{2+}$ را تشخیص دهد که غلظت آن $6.4 \times 10^{-6}$ M (۶ر۴ × ۱۰^{-۶} M) باشد. در تیتراسیون ۵۰ر۰ mL از ۰ر۰۵۰ M $Ag^+$ با ۰ر۱۰۰ M KSCN، از لحاظ نظری چه غلظتی از $Fe^{3+}$ باید به‌کار برد تا خطای تیتراسیون صفر شود؟

برای خطای تیتراسیون صفر، رنگ $FeSCN^{2+}$ باید هنگامی ظاهر شود که غلظت $Ag^+$ باقیمانده در محلول برابر مجموع دو گونهٔ تیوسیانات باشد. یعنی، در نقطهٔ هم‌ارزی

$$[Ag^+] = [SCN^-] + [Fe(SCN)_2^+] = [SCN^-] + ۶٫۴ \times ۱۰^{-۶}$$

یا

$$\frac{K_{sp}}{[SCN^-]} = \frac{۱٫۱ \times ۱۰^{-۱۲}}{[SCN^-]} = [SCN^-] + ۶٫۴ \times ۱۰^{-۶}$$

که به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$[SCN^-]^2 + ۶٫۴ \times ۱۰^{-۶}\,[SCN^-] - ۱٫۱ \times ۱۰^{-۱۲} = ۰$$

$$[SCN^-] = ۱٫۷ \times ۱۰^{-۷}$$

ثابت تشکیل $FeSCN^{2+}$ به‌صورت زیر است

$$K_f = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]}{[Fe^{3+}][[SCN^-]} = ۱٫۰۵ \times ۱۰^{۳}$$

حال اگر $[SCN^-]$ لازم برای حصول غلظت آشکارپذیری از $FeSCN^{2+}$ را در نقطهٔ هم‌ارزی جایگزین کنیم، خواهیم داشت

$$۱٫۰۵ \times ۱۰^{۳} = \frac{۶٫۴ \times ۱۰^{-۶}}{[Fe^{3+}]\ ۱٫۷ \times ۱۰^{-۷}}$$

$$[Fe^{3+}] = ۰٫۰۳۶$$

نقره‌کلرید بیشتر از نقره‌تیوسیانات حل می‌شود. در نتیجه، در تعیین کلرید با روش فولهارد، واکنش



$$AgCl(s) + SCN^- \rightleftharpoons AgSCN(s) + Cl^-$$

نزدیک به نقطهٔ پایانی تیتراسیون معکوس یون نقرهٔ اضافی به مقدار قابل توجهی انجام می‌شود، این واکنش باعث می‌شود تا نقطهٔ پایانی محو شود و به مصرف اضافی یون تیوسیانات منجر گردد که به نوبت خود به مقادیر پایینی برای تجزیهٔ کلرید منجر می‌شود. با صاف‌کردن نقره‌کلرید قبل از انجام تیتراسیون معکوس می‌توان از این خطا جلوگیری کرد. تعیین سایر هالیدها به صاف‌کردن نیازی ندارد، زیرا تمام آنها نمکهای نقرهٔ با انحلالپذیری کمتری در مقایسه با نقره‌تیوسیانات تشکیل می‌دهند.

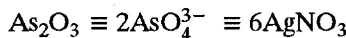
**مثال ۱۳-۲**

As در نمونهٔ ۹٫۱۳ گرمی حشره‌کش به $AsO_4^{3-}$ تبدیل و با ۵۰٫۰۰ mL از $AgNO_3$ ۰٫۰۲۰۱۵ M به‌صورت $Ag_3AsO_4$ رسوب داده شد. سپس $Ag^+$ اضافی با ۴٫۷۵ mL از ۰٫۰۴۳۲۱ M KSCN تیتر شد. درصد $As_2O_3$ در نمونه را محاسبه کنید.

$$\text{تعداد میلی‌مول } AgNO_3 = ۵۰٫۰۰\ \text{mL } AgNO_3 \times ۰٫۰۲۰۱۵ \frac{\text{mmol } AgNO_3}{\text{mL } AgNO_3} = ۱٫۰۰۷۵$$

$$\text{تعداد میلی‌مول KSCN} = ۴٫۷۵\ \text{mL KSCN} \times ۰٫۰۴۳۲۱ \frac{\text{mmol KSCN}}{\text{mL KSCN}} = ۰٫۲۰۵۲$$

$$\text{تعداد میلی‌مول } AgNO_3 \text{ مصرف‌شده توسط } AsO_4^{3-} = ۰٫۸۰۲۳$$



$$As_2O_3 \equiv 2AsO_4^{3-} \equiv 6AgNO_3$$

$$\text{درصد } As_2O_3 = \frac{۰٫۸۰۲۳\ \text{mmol } AgNO_3 \times \frac{۱\ \text{mmol } As_2O_3}{۶\ \text{mmol } AgNO_3} \times ۰٫۱۹۷۸ \frac{\text{g } As_2O_3}{\text{mmol } As_2O_3}}{\text{نمونه } ۹٫۱۳\text{g}} \times ۱۰۰\% = ۰٫۲۸۹۷\%$$

## ۱۳ ج. کاربرد محلولهای نقره‌نیترات استاندارد

جدول ۱۳-۱ برخی از کاربردهای نوعی تیتراسیونهای رسوبی را که در آنها نقره‌نیترات محلول استاندارد است، نشان می‌دهد. در اکثر این روشها، آنالیت با اضافی معلومی از نقره‌نیترات رسوب داده می‌شود و اضافی به روش فولهارد توسط تیتراسیون با پتاسیم تیوسیانات استاندارد تعیین می‌شود.

نقره‌نیترات و پتاسیم تیوسیانات هر دو با کیفیت استاندارد اولیه در دسترس‌اند. مع‌ذالک، دومی قدری نمگیر است و محلولهای تیوسیانات معمولاً در برابر نقره‌نیترات استاندارد می‌شوند. محلولهای نقره‌نیترات و پتاسیم تیوسیانات هر دو به طور نامحدودی پایدارند.

## ۱۳ د. سؤالات و مسائل

*۱۳-۱. از چه جنبه‌ای روش فاجانز در مقایسه با روش فولهارد برای تیتراسیون یون‌کلرید برتری دارد؟

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

جدول ۱۳ـ۱ روشهای رسوبی نقره‌سنجی نوعی

| حجم مورد اندازه‌گیری | نقطهٔ پایانی | تذکر |
|---|---|---|
| $AsO_4^{3-}$، $Br^-$، $I^-$، $CNO^-$، $SCN^-$ | فولهارد | به خارج‌کردن نمک نقره نیازی نیست |
| $CO_3^{2-}$، $CrO_4^{2-}$، $CN^-$، $Cl^-$، $C_2O_4^{2-}$ | | قبل از تیتراسیون معکوس $Ag^+$ اضافی، نمک |
| $PO_4^{3-}$، $S^{2-}$، $NCN^{2-}$ | فولهارد | نقره باید خارج شود |
| $BH_4^-$ | فولهارد اصلاح‌شده | تیتراسیون $Ag^+$ اضافی به دنبال $BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \rightarrow 8Ag(s) + H_2O_3^- + 5H_2O$ |
| اپوکسید | فولهارد | تیتراسیون $Cl^-$ اضافی متعاقب هیدروهالوژن‌دار |
| $K^+$ | | کردن رسوبگیری $K^+$ با اضافی معلومی از $B(C_6H_5)_4^-$، افزایش $Ag^+$ اضافی برای تولید $AgB(C_6H_5)_4(s)$ و تیتراسیون معکوس اضافی |
| $Br^-$، $Cl^-$ | $2Ag^+ + CrO_4^{2-} \rightarrow Ag_2CrO_4(s)$ قرمز | در محلول خنثی |
| $Br^-$، $Cl^-$، $I^-$، $SeO_3^{2-}$ | شناساگر جذب سطحی | |
| $V(OH)_4^+$ | الکتروآنالیتیکی | تیتراسیون مستقیم با $Ag^+$ |
| اسیدهای چرب، مرکاپتانها | | |
| $Zn^{2+}$ | فولهارد اصلاح‌شده | رسوب‌دادن به صورت $ZnHg(SCN)_4$، صاف‌کردن و حل‌کردن در اسید، افزایش $Ag^+$ اضافی، تیتراسیون معکوس $Ag^+$ اضافی |
| $F^-$ | فولهارد اصلاح‌شده | رسوب‌دادن به صورت PbClF، صاف‌کردن، حل‌کردن در اسید، افزایش $Ag^+$ اضافی، تیتراسیون معکوس $Ag^+$ اضافی |

۱۳ـ۲. به اختصار شرح دهید چرا قبل از تیتراسیون معکوس یون نقرهٔ اضافی در تعیین یونهای زیر، محصول کم محلول باید توسط صاف‌کردن خارج شود.

(الف) یون‌کلرید

(ب) یون سیانید

(ج) یون کربنات

*۱۳-۳. چرا تعیین یون یدید به روش فولهارد، به مراحل کمتری از تعیین یونهای زیر به روش فولهارد نیاز دارد
(الف) یون کربنات؟
(ب) یون سیانید؟

۱۳-۴. چرا بار روی سطح ذرات رسوب در نقطهٔ هم‌ارزی تیتراسیون تغییر علامت می‌دهد؟

*۱۳-۵. روشی برای تعیین $K^+$ مبتنی بر نقره‌سنجی بیان کنید. معادلات موازنه‌شده‌ای برای واکنشها بنویسید.

۱۳-۶. یک روش نقره‌سنجی برای تعیین $F^-$ پیشنهاد کنید. معادلات موازنه‌شدهٔ واکنش را بنویسید.

۱۳-۷. محلول نقره‌نیترات حاوی ۱۴٫۷۷ g از $AgNO_3$ استاندارد اولیه در ۱٫۰۰ L است. چه حجمی از این محلول برای واکنش با مواد زیر مورد نیاز است.
*(الف) ۰٫۲۶۳۱ g از NaCl ؟
(ب) ۰٫۱۷۹۹ g از $Na_2CrO_4$ ؟
*(ج) ۶۴٫۱۳ mg از $Na_3AsO_4$ ؟
(د) ۳۸۱٫۱ mg از $BaCl_2 . 2H_2O$ ؟
*(هـ) ۲۵٫۰۰ mL از $0.05361\ M\ Na_3PO_4$ ؟
(و) ۵۰٫۰۰ mL از $0.01808\ M\ H_2S$ ؟

۱۳-۸. در صورتی‌که ۲۵٫۰۰ mL از محلول نقره‌نیترات با مقدار جسم حل‌شده که در ۱۳-۷ آمده است واکنش دهد، غلظت تجزیه‌ای مولار این محلول چیست؟

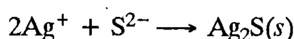
۱۳-۹. مینیمم حجم $0.09621\ M\ AgNO_3$ مورد نیاز برای اطمینان از اینکه یون نقرهٔ اضافی در تیتراسیونهای زیر وجود خواهد داشت چیست؟
*(الف) نمونهٔ ناخالص NaCl با وزن ۰٫۲۵۱۳ g ؟
(ب) نمونهٔ ۰٫۳۴۶۲ g از ٪۷۴٫۵۲ (w/w) $ZnCl_2$ ؟
*(ج) ۲۵٫۰۰ mL از $0.01907\ M\ AlCl_3$ ؟

۱۳-۱۰. تیتراسیون نمونه‌ای به وزن ۰٫۷۹۰۸ g به روش فاجانز به ۴۵٫۳۲ mL از $0.1046\ M\ AgNO_3$ نیاز دارد. نتایج این تجزیه را برحسب درصد مواد زیر بیان کنید.
(الف) $Cl^-$
(ب) $BaCl_2 . 2H_2O$
(ج) $ZnCl_2 . 2NH_4Cl$ (۲۴۳٫۲۸ g/mol)

*۱۳-۱۱. تیتراسیون نمونهٔ ۰٫۴۸۵ گرمی با روش مُر به ۳۶٫۸ mL از محلول $AgNO_3$، ۰٫۱۰۶۰ M نیاز داشت. درصد کلرید در نمونه را محاسبه کنید.

۱۳-۱۲. نمونهٔ ۱۰۶۴ر۰ گرمی حشره‌کش توسط اثر سدیم‌بی‌فنیل در تولوئن تجزیه شد. $Cl^-$ آزادشده با آب استخراج و با استفاده از شناساگر جذب سطحی با ۲۸ر۲۳ mL از ۰ر۰۳۳۳۷ M $AgNO_3$ تیتر شد. نتایج این تجزیه را برحسب درصد آلدرین، ($C_{12}H_8Cl_6$ ۹۲ر۳۶۴ g/mol) بیان کنید.

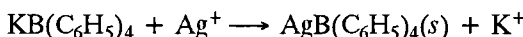
*۱۳-۱۳. ۱۰۰ mL از نمونهٔ آب شور آمونیاکی شد و سولفید موجود در آن با ۴۷ر۸ mL از ۰ر۰۱۳۱۰ M $AgNO_3$ تیتر شد. واکنش نهایی چنین است



$$2Ag^+ + S^{2-} \longrightarrow Ag_2S(s)$$

قسمت در میلیون $H_2S$ را در آب محاسبه کنید.

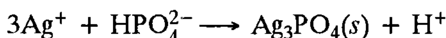
۱۳-۱۴. ۰۰۰ر۲ L از نمونه‌ای تا حجم کوچکی تبخیر شد و با سدیم تترافنیل‌بور، $NaB(C_6H_5)_4$ مورد عمل قرار گرفت. $KB(C_6H_5)_4$ رسوب کرده صاف و سپس در استون حل شد. تجزیه توسط تیتراسیون مُر با مصرف‌کردن ۹۰ر۳۷ mL از ۰ر۰۳۹۸۱ M $AgNO_3$ کامل شد. واکنش نهایی چنین است



$$KB(C_6H_5)_4 + Ag^+ \longrightarrow AgB(C_6H_5)_4(s) + K^+$$

نتایج این تجزیه را برحسب قسمت در میلیون K (یعنی، (mg K/L) بیان کنید.

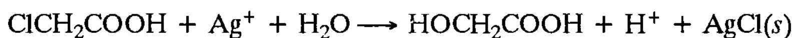
*۱۳-۱۵. فسفات در نمونهٔ ۲۵۸ر۴ گرمی از خوراک گیاهی توسط افزایش ۰۰ر۵۰ mL از ۰ر۰۸۲۰ M $AgNO_3$ به صورت $Ag_3PO_4$ رسوب داده شد:



$$3Ag^+ + HPO_4^{2-} \longrightarrow Ag_3PO_4(s) + H^+$$

جسم جامد صاف و شسته شد و متعاقب آن محلول زیر صافی و محلولهای شستشو دقیقاً تا ۰ر۲۵۰ mL رقیق شدند. تیتراسیون ۰۰ر۵۰ mL از این محلول برای تیتراسیون معکوس با ۰ر۰۶۲۵ M KSCN به ۶۴ر۴ mL نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد $P_2O_5$ بیان کنید.

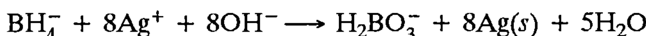
*۱۳-۱۶. محافظ مونوکلرواستیک اسید ($ClCH_2COOH$) در ۰ر۱۰۰ mL یک نوشابهٔ کربنات‌دار به درون دی‌اتیل‌اتر استخراج و سپس توسط استخراج با ۱ M NaOH به صورت $ClCH_3COO^-$ به محلول آبی برگردانده شد. این محصول استخراج آبی اسیدی شد و با ۰۰ر۵۰ mL از ۰ر۰۴۵۲۱ M $AgNO_3$ مورد عمل قرار گرفت. واکنش به صورت زیر است



$$ClCH_2COOH + Ag^+ + H_2O \longrightarrow HOCH_2COOH + H^+ + AgCl(s)$$

بعد از صاف‌کردن AgCl، تیتراسیون محلول زیر صافی و محلولهای شستشو به ۴۳ر۱۰ mL محلول $NH_4SCN$ نیاز دارد. تیتراسیون محلول شاهد گرفته شده از طریق فرایند کل، ۹۸ر۲۲ mL از محلول $NH_4SCN$ را مصرف کرد. وزن (برحسب میلی‌گرم) $ClCH_2COOH$ در نمونه را محاسبه کنید.

۱۳ـ۱۷. تجزیه برای بوروهیدرید مبتنی بر واکنش آن با $Ag^+$ است:



$$BH_4^- + 8Ag^+ + 8OH^- \longrightarrow H_2BO_3^- + 8Ag(s) + 5H_2O$$

خلوص مقداری از $KBH_4$ برای استفاده در یک سنتز آلی توسط رقیق‌کردن ۲۱۳ر۳ g از ماده تا دقیقاً ۰۰ر۵۰۰ mL، عمل ۰۰ر۱۰۰ mL با ۰۰ر۵۰ mL از ۲۲۲۱ر۰ M $AgNO_3$ و تیتراسیون یون نقرهٔ اضافی با ۳۶ر۳ mL از KSCN ۰۳۹۷ر۰ M تعیین شد. درصد خلوص $KBH_4$ (۹۴۱ر۵۳ g/mol) را محاسبه کنید.

۱۳ـ۱۸. در صورتی‌که تجزیهٔ در ۱۳ـ۱۷ توسط صاف‌کردن Ag فلزی، حل‌کردن آن در اسید، رقیق‌کردن تا ۰ر۲۵۰ mL و تیتراسیون ۰۰ر۵۰ mL از آن کامل شود، چه حجمی از ۴۶۴۲ر۰ M KSCN مورد نیاز است؟

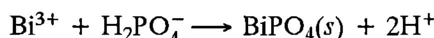
*۱۳ـ۱۹. قرار است یک شناساگر جذب سطحی در تعیین روزمرهٔ کلرید به‌کار رود. درنظر است چنانچه نمونهٔ ۲۵۰۰ر۰ گرمی به‌کار رود، حجم $AgNO_3$ استاندارد مصرف‌شده در تیتراسیون از نظر عددی برابر درصد $Cl^-$ باشد. مولاریتهٔ محلول $AgNO_3$ چه باید باشد؟

*۱۳ـ۲۰. انجمن شیمیدانان تجزیه تیتراسیونی به روش فولهارد برای تجزیهٔ حشره‌کش هپتاکلر، $C_{10}H_5Cl_7$، پیشنهاد کرده است. درصد هپتاکلر با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$\text{هپتاکلر}\% = \frac{(V_{Ag} \times c_{Ag} - V_{SCN} \times c_{SCN}) \times ۳۷ر۳۳}{\text{جرم نمونه}}$$

با توجه به استوکیومتری تیتراسیون، این محاسبه چه مفهومی دارد؟

۱۳ـ۲۱. برای آزادکردن Bi از نمونهٔ ۶۴۲۳ر۰ گرمی حاوی کانی اولیتیت ($2Bi_2O_3 \,.\, 3SiO_2$)، به ذوب با کربنات نیاز است. تودهٔ ذوب‌شده در اسید رقیق حل شد، و سپس $Bi^{3+}$ با ۳۶ر۲۷ mL از ۰۳۳۶۹ر۰ M $NaH_2PO_4$ تیتر گردید. واکنش به صورت زیر است



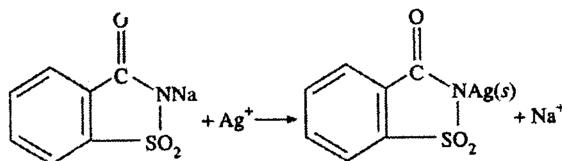
$$Bi^{3+} + H_2PO_4^- \longrightarrow BiPO_4(s) + 2H^+$$

درصد خلوص اولیتیت (۱۱۱۲ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

۱۳ـ۲۲. تئوبرومین ($C_7H_8N_4O_2$) در نمونهٔ ۹۵ر۲ گرمی دانه‌های کاکائو با گرم‌کردن در

محلول آمونیاکی حاوی $25.0\ mL$ از $0.0100\ M\ AgNO_3$ به نمک‌نقرهٔ کم محلول $C_7H_7N_4O_2Ag$ تبدیل شد. بعد از اتمام واکنش، تمام جامدات با صاف‌کردن خارج شدند. در صورتی‌که مخلوط محلولهای زیر صافی و شستشو در تیتراسیون معکوس به $7.69\ mL$ از $0.0108\ M\ KSCN$ نیاز داشته باشد، درصد تئوبرومین ($180.1\ g/mol$) در نمونه را محاسبه کنید.

*۱۳-۲۳. یک نمونهٔ ۲۰ قرص ساکارین حل‌پذیر با $20.00\ mL$ از $0.08181\ M\ AgNO_3$ مورد عمل قرار گرفت. واکنش به صورت زیر است.



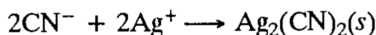
بعد از خارج‌کردن جامد، تیتراسیون محلولهای زیر صافی و شستشو به $2.81\ mL$ از $0.04124\ M\ KSCN$ نیاز داشت. تعداد توسط میلی‌گرمهای ساکارین ($205.17\ g/mol$) در هر قرص را محاسبه کنید.

*۱۳-۲۴. فرمالدهید در نمونهٔ $5.00$ گرمی یک داروی ضدعفونی بذر با بخار آب تقطیر و محصول تقطیر آبی در بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری شد. بعد از رقیق‌کردن تا حجم $25.0\ mL$ آن با $30.0\ mL$ از محلول $0.121\ M\ KCN$ مورد عمل قرار گرفت تا فرمالدهید را به پتاسیم سیانوهیدرین تبدیل کند.



$$K^+ + CH_2O + CN^- \longrightarrow KOCH_2CN$$

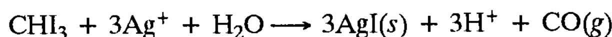
سپس KCN اضافی با افزایش $40.0\ mL$ از $0.100\ M\ AgNO_3$ خارج شد



$$2CN^- + 2Ag^+ \longrightarrow Ag_2(CN)_2(s)$$

تیتراسیون $Ag^+$ اضافی در محلولهای زیر صافی و شستشو به $16.1\ mL$ از $0.134\ M\ NH_4SCN$ نیاز داشت. درصد $CH_2O$ دو نمونه را محاسبه کنید.

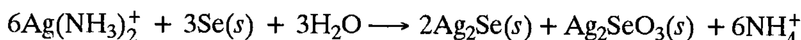
*۱۳-۲۵. اثر محلول $I_2$ قلیایی بر داروی کشندهٔ حیوانات جوندهٔ وارفارین، $C_{19}H_{16}O_4$ ($308.34\ g/mol$) به تشکیل ۱ مول یدوفروم، $CHI_3$ ($393.73\ g/mol$) برای هر مول ترکیب اصلی واکنش کرده منجرشد. تجزیه برای وارفارین مبتنی بر واکنش بین $CHI_3$ و $Ag^+$ است:



$$CHI_3 + 3Ag^+ + H_2O \longrightarrow 3AgI(s) + 3H^+ + CO(g)$$

$CHI_3$ تولیدشده از ۱۳ر۹۶ g نمونه با ۲۵ر۰۰ mL از ۰ر۰۲۹۷۹ M $AgNO_3$ واکنش کرد و سپس $Ag^+$ اضافی با ۲ر۸۵ mL از ۰ر۰۵۴۱۱ M KSCN تیتر شد. درصد وارفارین در نمونهٔ را محاسبه کنید.

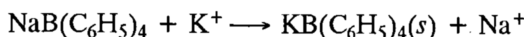
۱۳-۲۶. ۵ر۰۰ mL تعلیق آبی سلنیم فلزی با ۲۵ر۰۰ mL از ۰ر۰۳۶۰ M $AgNO_3$ مورد عمل قرار گرفت. واکنش به صورت زیر است



$$6Ag(NH_3)_2^+ + 3Se(s) + 3H_2O \longrightarrow 2Ag_2Se(s) + Ag_2SeO_3(s) + 6NH_4^+$$

بعد از کامل‌شدن این واکنش، نیتریک اسید اضافه شد تا $Ag_2SeO_3$، ولی نه $Ag_2Se$ را حل کند. $Ag^+$ حاصل از انحلال $Ag_2SeO_3$ و واکنشگر اضافی به ۱۶ر۷۴ mL از ۰ر۰۱۳۷۰ M KSCN در تیتراسیون فولهارد نیاز داشت. چند میلی‌گرم Se در هر میلی‌لیتر نمونه موجود بود؟

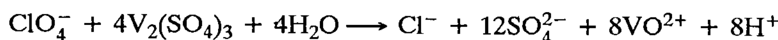
۱۳-۲۷. ۲ر۴۴۱۴ g نمونهٔ حاوی KCl، $K_2SO_4$ و مواد بی‌اثر در آب کافی حل شد تا ۲۵۰ر۰ mL محلول به دست آید. تیتراسیون ۵۰ر۰۰ mL محلول به روش مُر، به ۴۱ر۳۶ mL از ۰ر۰۵۸۱۸ M $AgNO_3$ نیاز داشت. ۵۰ر۰۰ mL دیگر با ۴۰ر۰۰ mL از ۰ر۱۰۸۳ M $NaB(C_6H_5)_4$ مورد عمل قرار گرفت. واکنش به صورت زیر است



$$NaB(C_6H_5)_4 + K^+ \longrightarrow KB(C_6H_5)_4(s) + Na^+$$

رسوب صاف، دوباره در استون حل و با ۴۹ر۹۸ mL از محلول $AgNO_3$ تیتر شد (۱۳-۱۴ را ببینید). درصدهای KCl و $K_2SO_4$ در نمونه را محاسبه کنید.

*۱۳-۲۸. ۱ر۹۹۸ g نمونهٔ حاوی $Cl^-$ و $ClO_4^-$ در آب کافی حل شد تا ۲۵۰ر۰ mL محلول به دست آید. ۵۰ر۰۰ mL محلول برای تیتراسیون $Cl^-$، به ۱۳ر۹۷ mL از ۰ر۰۸۵۵۱ M $AgNO_3$ نیاز داشت. ۵۰ر۰۰ mL دیگر با $V_2(SO_4)_3$ مورد عمل قرار گرفت تا $ClO_4^-$ به $Cl^-$ کاهیده شود:



$$ClO_4^- + 4V_2(SO_4)_3 + 4H_2O \longrightarrow Cl^- + 12SO_4^{2-} + 8VO^{2+} + 8H^+$$

تیتراسیون نمونهٔ کاهیده به ۴۰ر۱۲ mL محلول $AgNO_3$ نیاز داشت. درصدهای $Cl^-$ و $ClO_4^-$ در نمونه را محاسبه کنید.

۱۳-۲۹. برای هر یک از تیتراسیونهای رسوبی زیر، غلظت کاتیون و آنیون را در هم‌ارزی و همچنین در حجمهای مربوط به ±۲۰ر۰۰ mL، ±۱۰ر۰۰ mL و ±۱ر۰۰ mL از هم‌ارزی محاسبه کنید.

منحنی تیتراسیون را از داده‌ها به‌صورت تابع p کاتیون در برابر حجم واکنشگر رسم کنید.

*(الف) ۰۰ر۲۵ mL از ۰۰۰ر۰ ۵ M $AgNO_3$ با ۲۵۰۰ر۰ M $NH_4SCN$

(ب) ۰۰ر۲۰ mL از ۶۰۰۰ر۰ M $AgNO_3$ با ۳۰۰۰ر۰ M KI

*(ج) ۰۰ر۳۰ mL از ۷۵۰۰ر۰ M $AgNO_3$ با ۷۵۰۰ر۰ M NaCl

(د) ۰۰ر۳۵ mL از ۴۰۰۰ر۰ M $Na_2SO_4$ با ۲۰۰۰ر۰ M $Pb(NO_3)_2$

*(هـ) ۰۰ر۴۰ mL از ۲۵۰۰ر۰ M $BaCl_2$ با ۵۰۰۰ر۰ M $Na_2SO_4$

(و) ۰۰ر۵۰ mL از ۲۰۰۰ر۰ M NaI با ۴۰۰۰ر۰ M $TlNO_3$

($K_{sp}$ برای TlI برابر است با $۶ر۵ \times ۱۰^{-۸}$)

۱۳-۳۰. غلظت یون نقره را بعد از افزایش ۰۰ر۵، ۰۰ر۱۵، ۰۰ر۲۵، ۰۰ر۳۰، ۰۰ر۳۵، ۰۰ر۳۹، ۰۰ر۴۰، ۰۰ر۴۱، ۰۰ر۴۵ و ۰۰ر۵۰ mL از ۰۵۰۰۰ر۰ M $AgNO_3$ به ۰ر۵۰ mL از ۰۴۰۰ر۰ M KBr محاسبه کنید. منحنی تیتراسیون را از این داده‌ها به صورت pAg در برابر حجم تیتران رسم کنید.

# ۱۴

# تیتراسیونهای تشکیل کمپلکس

واکنشگرهای تشکیل کمپلکس به طور گسترده‌ای برای تیتراسیون کاتیونها به‌کار می‌روند. مفیدترین این واکنشگرها ترکیبات آلی حاوی چند گروه الکترون‌ده هستند که قادرند پیوندهای کووالانسی چندگانه با یونهای فلزی تشکیل دهند.

## ۱۴ الف . واکنشهای تشکیل کمپلکس

اکثر یونهای فلزی با زوج الکترون‌دهنده‌ها واکنش می‌دهند تا ترکیبات کوئوردینانسی یا کمپلکسها را تشکیل دهند. گونهٔ دهنده یا *لیگاند* باید حداقل یک زوج الکترون آزاد برای تشکیل پیوند داشته باشد. آب، آمونیاک و یونهای هالید لیگاندهای معدنی متداول‌اند.

---

**لیگاند، یون یا مولکولی است که یک پیوند کووالانسی با یک کاتیون یا یک اتم فلز خنثی با دادن یک زوج الکترون که توسط هر دو به اشتراک گذاشته می‌شود، تشکیل می‌دهد.**

---

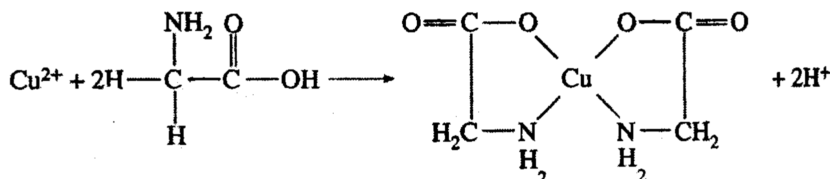
تعداد پیوندهای کووالانسی که یک کاتیون با الکترون‌ده تشکیل می‌دهد *عدد کوئوردیناسیون* آن است. مقادیر نوعی برای عدد کوئوردیناسیون عبات‌اند از دو، چهار و شش. گونهٔ تشکیل‌شده در نتیجهٔ کوئوردیناسیون می‌تواند از نظر الکتریکی مثبت، خنثی، یا منفی باشد. مثلاً، مس (II) که عدد کوئوردیناسیون چهار دارد، یک کمپلکس آمین کاتیونی، $Cu(NH_3)_4^{2+}$؛ یک کمپلکس خنثی با گلیسین، $Cu(NH_2CH_2COO)_2$؛ و یک کمپلکس آنیونی با یون کلرید، $CuCl_4^{2-}$ تشکیل می‌دهد.

روشهای تیترسنجی مبتنی بر تشکیل کمپلکس (گاهی *روشهای کمپلکس‌سنجی* نامیده می‌شوند) برای بیش از یک قرن به‌کار رفته‌اند. پیشرفت قابل توجه واقعی در کاربرد تجزیه‌ای آنها

در دهۀ ۱۹۴۰ شروع شد که براساس دستۀ خاصی از ترکیبات کوئوردیناسیون به نام *کی‌لیتها* استوار است. کی‌لیت هنگامی تولید می‌شود که یک یون فلزی با دو یا چند گروه دهندۀ یک لیگاند تک برای تشکیل یک حلقۀ پنج یا شش عضوی ناجورحلقه کوئوردیناسیون کند. کمپلکس مس ـ گلیسین ذکرشده در بالا مثال نوعی است.

**کی‌لیت از واژۀ یونانی برای پنجه مشتق شده است.**

در اینجا، مس با هم اکسیژن گروه کربوکسیل و هم نیتروژن گروه آمین پیوند تشکیل می‌دهد.




لیگاندی که یک گروه دهندۀ تک دارد، مانند آمونیاک، *تک‌دندانه‌ای* نامیده می‌شود، در حالی‌که لیگاندی مانند گلیسین که دو گروه برای پیوند کووالانسی دارد، *دو دندانه‌ای* گفته می‌شود. عوامل کی‌لیت‌ساز *سه دندانه‌ای*، *چهار دندانه‌ای*، *پنج دندانه‌ای* و *شش دندانه‌ای* نیز موجودند.

**_دندانه_ (لاتین) به معنی داشتن تصاویر دندان مانند است.**

لیگاندهای چند دندانه‌ای، به‌ویژه لیگاندهای با چهار یا شش گروه دهنده، در مقایسه با لیگاندهای تک‌دندانه‌ای مشابه دو امتیاز دارند. اول، این اجسام معمولاً به طور کاملتر با کاتیونها واکنش می‌دهند و لذا نقاط پایانی تیزتری در اختیار می‌گذارند. دوم، این اجسام معمولاً با یونهای فلزی در یک فرایند تک مرحله‌ای واکنش می‌دهند، در حالی‌که تشکیل کمپلکس با لیگاندهای تک دندانه‌ای معمولاً شامل دو یا چندگونۀ واسطه است.

مزیت واکنش تک مرحله‌ای با منحنیهای تیتراسیون نشان داده شده در شکل ۱۴ـ۱ به نمایش گذاشته شده است. هر تیتراسیون شامل واکنشی است که ثابت تعادل کلی $10^{20}$ دارد. منحنی $A$ برای واکنش به دست آمده است که در آن یک یون فلزی M با عدد کوئوردیناسیون چهار با یک لیگاند چهار دندانه‌ای D برای تشکیل کمپلکس MD واکنش می‌دهد (در اینجا بار روی دو واکنش‌دهنده برای سادگی حذف شده است). منحنی $B$ برای واکنش M با یک لیگاند فرضی دو

دندانه‌ای B برای به دست‌آوردن $MB_2$ در دو مرحله است. ثابت تشکیل برای مرحلهٔ اول $10^{12}$ و برای مرحلهٔ دوم $10^{8}$ است. منحنی $C$ شامل لیگاند تک‌دندانه‌ای A است که $MA_4$ را در چهار مرحله با ثابتهای تشکیل پی‌درپی $10^{8}$، $10^{6}$، $10^{4}$، $10^{2}$ تشکیل می‌دهد. این منحنیها نشان می‌دهند که چنانچه واکنش در یک مرحلهٔ تک انجام شود، نقطهٔ پایانی تیزتری به دست می‌آید. به این دلیل، لیگاندهای چند دندانه‌ای معمولاً برای تیتراسیونهای کمپلکس‌سنجی ترجیح داده می‌شوند.

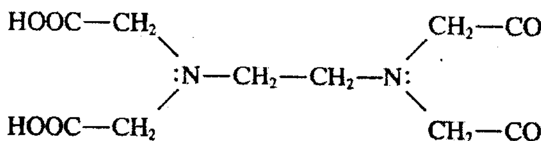
**لیگاندهای چهار دندانه‌ای یا شش دندانه‌ای در مقایسه با لیگاندهای با گروههای دهنده کمتر به عنوان تیتران مناسبترند، زیرا واکنش آنها با کاتیونها کاملتر است و همچنین کمپلکسهای با نسبت 1:1 تشکیل می‌دهند.**

## ۱۴ ب . تیتراسیونهای با آمینوپلی‌کربوکسیلیک اسیدها

آمینهای نوع سومی که حاوی گروههای کربوکسیلیک اسید نیز هستند، کی‌لیتهای کاملاً پایداری با بسیاری از یونهای فلزی تشکیل می‌دهند [۱]. شوارتز نباخ ابتدا استعداد بالقوهٔ آنها را به عنوان واکنشگرهای تجزیه‌ای در سال ۱۹۴۵ تشخیص داد. از آن زمان تاکنون، پژوهشگرانی در سراسر جهان کاربرد این ترکیبات را در تعیین حجمی اکثر فلزات در جدول تناوبی شرح داده‌اند.

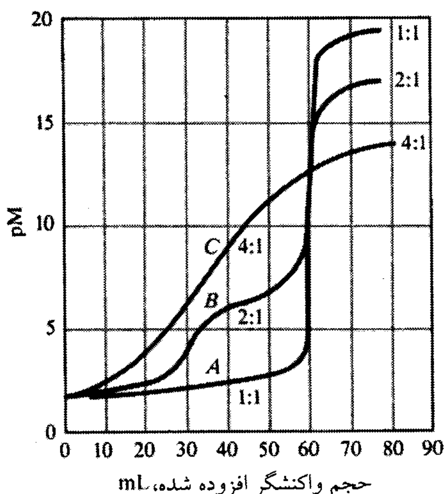
### ۱۴ ب ـ ۱. اتیلن‌دیامین تترااستیک اسید (EDTA)

اتیلن‌دیامین‌تترااستیک اسید [(اتیلن‌دی‌نیتریلو) تترااستیک اسید نیز گفته می‌شود]، که اغلب به صورت EDTA خلاصه می‌شود، متداولترین تیتران کمپلکس سنجی است. ساختار EDTA به صورت زیر است (شکل زیر را نیز ببینید).




مولکول EDTA یک لیگاند شش دندانه‌ای است که شش مکان بالقوه برای تشکیل پیوند با یک یون فلز دارد: چهار گروه کربوکسیل و دو گروه آمینی، هر یک از گروههای آخری با یک زوج الکترون آزاد.

**EDTA، یک لیگاند شش دندانه‌ای، مهمترین و پرمصرفترین واکنشگر در تیترسنجی است.**

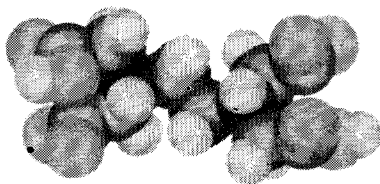



**شکل ۱۴-۱.** منحنیها برای تیتراسیونهای کمپلکس‌سنجی. تیتراسیون ۶۰٫۰ mL از محلولی که نسبت به M، ۰٫۰۲۰ M است با (*A*) محلول ۰٫۰۲۰ M لیگاند چهار دندانه‌ای D برای تولید محصول MD؛ (*B*) محلول ۰٫۰۴۰ M محلول لیگاند دو دندانه‌ای B برای تولید $MB_2$؛ و (*C*) محلول ۰٫۰۸۰ M لیگاند تک دندانه‌ای A برای تولید $MA_4$. ثابت تشکیل کلی برای هر محصول $1.0 \times 10^{20}$ است.

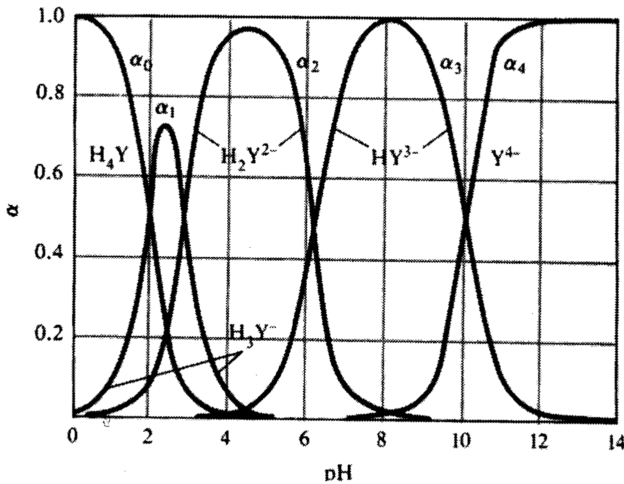
## خواص اسیدی EDTA

ثابتهای تفکیک گروههای اسیدی EDTA عبارت‌اند از $K_1 = 1.02 \times 10^{-2}$، $K_2 = 2.14 \times 10^{-3}$، $K_3 = 6.92 \times 10^{-7}$ و $K_4 = 5.50 \times 10^{-11}$. شایان توجه است که بزرگی دو ثابت اول تقریباً یکی است که پیشنهاد می‌کند دو پروتون درگیر از دو انتهای مخالف مولکول نسبتاً طویل تفکیک می‌شوند. در نتیجهٔ جدایی فیزیکی آنها، بار منفی به‌وجود آمده توسط تفکیک اول تأثیر زیادی بر خارج‌شدن پروتون دوم ندارد. چنین مطلبی را نمی‌توان در مورد دو پروتون دیگر که بسیار نزدیکتر به یونهای کربوکسیلات با بار منفی به‌وجود آمده توسط تفکیکهای اولیه قرار دارند، بیان داشت.

گونه‌های مختلف EDTA را اغلب به صورت $H_4Y$، $H_3Y^-$، $H_2Y^{2-}$، $HY^{3-}$، $Y^{4-}$ نشان می‌دهند. شکل ۱۴-۲ نشان می‌دهد که چگونه مقادیر نسبی این پنج نوع به صورت تابعی از pH تغییر می‌کند. واضح است که در محیط نسبتاً اسیدی (pH از ۳ تا ۶)، $H_2Y^{2-}$ اکثریت دارد. تنها در مقادیر pH بزرگتر از ۱۰ است که $Y^{4-}$ جزء سازندهٔ عمدهٔ محلولهاست.



الگوی فضایی یون دوقطبی $H_4Y$




**شکل ۱۴-۲.** ترکیب محلول EDTA به صورت تابعی از pH

## واکنشگرها

اسید آزاد، $H_4Y$، و نمک سدیم دو آبه، $Na_2H_2Y\ .\ 2H_2O$، با کیفیت واکنشگری در بازار موجود است. اولی بعد از اینکه برای چند ساعت در $^\circ C$ ۱۳۰ تا $^\circ C$ ۱۴۵ خشک شد، می‌تواند به عنوان استاندارد اولیه به‌کار رود. سپس آن‌را در حداقل مقدار باز مورد نیاز برای انحلال کامل حل می‌کنند.

---

**محلولهای استاندارد EDTA را اغلب با حل‌کردن مقادیر توزین‌شده‌ای از $Na_2H_2Y\ .\ 2H_2O$ و رقیق‌کردن تا حجم در بالن حجم‌سنجی تهیه می‌کنند.**

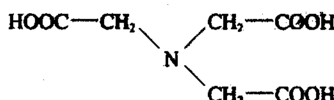
---

در شرایط جوّی نرمال، نمک دو آبه، $Na_2H_2Y\ .\ 2H_2O$، حاوی ۰٫۳٪ رطوبت علاوه بر مقدار استوکیومتری است. برای اکثر کارهای دقیق، این اضافی به اندازهٔ کافی تکرارپذیر است که اجازه می‌دهد تا وزن تصحیح شده‌ای از نمک در تهیهٔ مستقیم محلول استاندارد به‌کار برده شود. در صورت لزوم، نمک دو آبهٔ خالص را می‌توان با خشک‌کردن در $^\circ C$ ۸۰ برای چند روز در جوّ با رطوبت نسبی ۵۰٪ تهیه کرد.

تعدادی از ترکیبات که از نظر شیمیایی با EDTA مرتبط‌اند نیز بررسی شده‌اند ولی مزایایی در مقایسه با گونهٔ اصلی ندارند. لذا بحث خود را به خواص کاربرد EDTA محدود می‌کنیم.

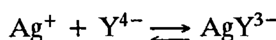
---

**نیتریلوتری استیک اسید (NTA) بعد از EDTA، متداولترین آمینوپلی‌کربوکسیلیک اسید برای تیترسنجی است. این جسم یک عامل کی‌لیت‌ساز چهار دندانه‌ای با ساختار زیر است.**

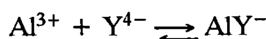



## ۱۴ ب ـ ۲. کمپلکسهای EDTA و یونهای فلزی

محلولهای EDTA به‌ویژه به عنوان تیتران مفیدند، زیرا بدون توجه به بار روی کاتیون، با یونهای فلزی با نسبت ۱:۱ ترکیب می‌شوند. مثلاً، تشکیل کمپلکسهای نقره و آلومینیم با روابط زیر تشریح می‌شود:



$$Ag^{+} + Y^{4-} \rightleftharpoons AgY^{3-}$$



$$Al^{3+} + Y^{4-} \rightleftharpoons AlY^{-}$$

EDTA نه تنها از این نظر واکنشگر قابل توجهی است که کی‌لیتهایی با تمام کاتیونها تشکیل می‌دهد، بلکه این کی‌لیتها به اندازهٔ کافی پایدارند تا بتوانند اساس روش تیترسنجی را تشکیل دهند. این پایداری زیاد بدون شک از چند مکان کمپلکس‌دهنده در درون مولکول ناشی می‌شود که به یک ساختار قفس‌مانند منجر می‌شود که در آن کاتیون به طور مؤثری احاطه و از مولکولهای حلال جدا می‌گردد. یک شکل کمپلکس در شکل ۱۴ـ۴ نشان داده شده است. توجه کنید که شش اتم دهنده در تشکیل پیوند یون فلزی دو والانسی درگیرند.

---

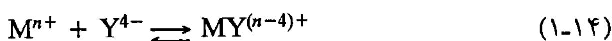
**واکنش آنیون EDTA با یون فلز $M^{n+}$ با معادلهٔ زیر تشریح می‌شود**



$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+}$$

---

ثابتهای تشکیل $K_{MY}$ برای کمپلکسهای EDTA متداول در جدول ۱۴ـ۱ آمده است. توجه کنید که ثابت به تعادل شامل گونهٔ $Y^{4-}$ با یون فلزی اشاره دارد:



$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad (۱۴\text{-}۱)$$

$$K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][Y^{4-}]}$$

## ۱۴ ب ـ ۳. محاسبات تعادلی شامل EDTA

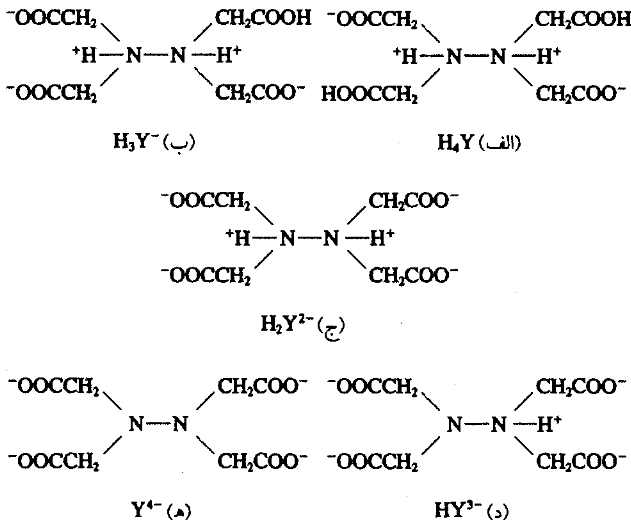
منحنی تیتراسیون واکنش کاتیون $M^{n+}$ با EDTA شامل رسم pM در برابر حجم واکنشگر است.

**نکتهٔ ۱۴ـ۱**

**گونه‌های موجود در محلولی از EDTA**

هنگامی که EDTA در آب حل شود، مانند یک آمینواسید، نظیر گلیسین (نکتهٔ ۳ـ۱ را ببینید) رفتار می‌کند. مع‌ذالک در مورد EDTA، یک یون دوقطبی دوگانه تشکیل می‌شود که ساختار نشان داده‌شده در شکل ۱۴ـ۳ الف را دارد. توجه کنید که بار خالص روی این‌گونه صفر است و این‌گونه حاوی چهار پروتون اسیدی است که دو پروتون روی دو گروه کربوکسیل و دو پروتون دیگر روی دو گروه آمین قرار دارند. برای سادگی، معمولاً یون دو قطبی دوگانه را به صورت $H_4Y$ فرمولبندی می‌کنیم که $Y^{4-}$ یون کاملاً پروتون زردهٔ شکل ۱۴ـ۳ هـ است. اولین و دومین مرحله در فرایند تفکیک شامل از دست‌دادن پی‌درپی پروتونها از دو گروه کربوکسیلیک اسید است؛ سومین و چهارمین مرحله شامل تفکیک گروههای آمین پروتون‌دار شده است. ساختار $H_3Y^-$، $H_2Y^{2-}$، $HY^{3-}$ در شکل ۱۴ـ۳ ب، ج و د نشان داده شده است.

مقادیر pM به‌سهولت در مرحلهٔ اولیه یک تیتراسیون، با فرض اینکه غلظت تعادلی $M^{n+}$ برابر غلظت تجزیه‌ای آن است که به نوبت خود به‌آسانی از داده‌های استوکیومتری به دست می‌آید، محاسبه می‌شود.




**شکل ۱۴ـ۳.** ساختار $H_4Y$ و محصولات تفکیک آن

جدول ۱۴ـ۱ ثابتهای تشکیل کمپلکسهای EDTA*

| کاتیون | $K_{MY}$ | $\log K_{MY}$ | کاتیون | $K_{MY}$ | $\log K_{MY}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ag^+$ | ۲٫۱ × ۱۰^۷ | ۷٫۳۲ | $Cu^{2+}$ | ۶٫۳ × ۱۰^۱۸ | ۱۸٫۸۰ |
| $Mg^{2+}$ | ۴٫۹ × ۱۰^۸ | ۸٫۶۹ | $Zn^{2+}$ | ۳٫۲ × ۱۰^۱۶ | ۱۶٫۵۰ |
| $Ca^{2+}$ | ۵٫۰ × ۱۰^۱۰ | ۱۰٫۷۰ | $Cd^{2+}$ | ۲٫۹ × ۱۰^۱۶ | ۱۶٫۴۶ |
| $Sr^{2+}$ | ۴٫۳ × ۱۰^۸ | ۸٫۶۳ | $Hg^{2+}$ | ۶٫۳ × ۱۰^۲۱ | ۲۱٫۸۰ |
| $Ba^{2+}$ | ۵٫۸ × ۱۰^۷ | ۷٫۷۶ | $Pb^{2+}$ | ۱٫۱ × ۱۰^۱۸ | ۱۸٫۰۴ |
| $Mn^{2+}$ | ۶٫۲ × ۱۰^۱۳ | ۱۳٫۷۹ | $Al^{3+}$ | ۱٫۳ × ۱۰^۱۶ | ۱۶٫۱۳ |
| $Fe^{2+}$ | ۲٫۱ × ۱۰^۱۴ | ۱۴٫۳۳ | $Fe^{3+}$ | ۱٫۳ × ۱۰^۲۵ | ۲۵٫۱ |
| $Co^{2+}$ | ۲٫۰ × ۱۰^۱۶ | ۱۶٫۳۱ | $V^{3+}$ | ۷٫۹ × ۱۰^۲۵ | ۲۵٫۹ |
| $Ni^{2+}$ | ۴٫۲ × ۱۰^۱۸ | ۱۸٫۶۲ | $Th^{4+}$ | ۱٫۶ × ۱۰^۲۳ | ۲۳٫۲ |

*داده‌ها از مرجع [۲] گرفته شده است. ثابتها در ۲۰°C و قدرت یونی ۱٫۰ اعتبار دارند.

محاسبهٔ $M^{n+}$ در و بعد از نقطهٔ هم‌ارزی به استفاده از معادلهٔ ۱۴ـ۱ نیاز دارد. محاسبه در این ناحیه اگر pH نامعلوم و متغیر باشد، به علت اینکه هم $[MY^{(n-4)+}]$ و هم $[M^{n+}]$ وابسته به pH اند، مشکل و وقتگیر است. خوشبختانه تیتراسیونهای EDTA همیشه در محلولهایی انجام می‌شوند که برای جلوگیری از مزاحمتهای سایر کاتیونها یا برای اطمینان از رفتار رضایت‌بخش شناساگر، تا pH معلومی بافری می‌شوند. محاسبهٔ $[M^{n+}]$ در محلول بافری‌شدهٔ حاوی EDTA، در صورتی‌که pH معلوم باشد، روشی نسبتاً سرراست است. در این محاسبه، از مقدار آلفا برای $H_4Y$ استفاده شده است. به یاد آورید (بخش ۱۱ هـ) که $\alpha_۴$ برای $H_4Y$ به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\alpha_۴ = \frac{[Y^{4-}]}{c_T} \qquad (۱۴\text{-}۲)$$

که در آن $c_T$ غلظت مولار کل EDTA کمپلکس نشده است:

$$c_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{3-}] + [H_4Y]$$

## ثابت تشکیل مشروط

ثابت تشکیل *مشروط* یا مؤثر، ثابت تعادل وابسته به pHی است که *تنها* در یک pH تک *اعمال* می‌شود. برای به دست آوردن ثابت مشروط تعادل نشان داده شده در معادلهٔ ۱۴ـ۱، $\alpha_۴ c_T$ از

معادلهٔ ۱۴ـ۲ را برای $[Y^{4-}]$ در رابطهٔ ثابت تشکیل (معادلهٔ ۱۴ـ۱) جایگزین می‌کنیم:

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{(n-4)+} \qquad K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}][\alpha_4 c_T]} \qquad (۱۴ـ۳)$$

از ترکیب دو ثابت $\alpha_4$ و $K_{MY}$، ثابت جدیدی به دست می‌آید:

$$K'_{MY} = \alpha_4 K_{MY} = \frac{[MY^{(n-4)+}]}{[M^{n+}]c_T} \qquad (۱۴ـ۴)$$

**ثابتهای تشکیل مشروط به pH وابسته‌اند.**

که در آن $K'_{MY}$، ثابت تشکیل مشروط، روابط تعادلی را *تنها* در pHی که *برای آن* $\alpha_4$ *اعمال‌پذیر است*، تشریح می‌کند.

ثابتهای مشروط به‌سهولت محاسبه می‌شوند و طریقی ساده در اختیار قرار می‌گیرد که توسط آن غلظتهای تعادلی یون فلز و کمپلکس را می‌توان در نقطهٔ هم‌ارزی و جایی که مقداری اضافی از واکنشگر کی‌لیت‌ساز حضور دارد، محاسبه کرد. توجه کنید که جایگزینی $[Y^{4-}]$ با $c_T$ در رابطهٔ ثابت تعادل محاسبات را بسیار ساده می‌کند، زیرا $c_T$ به‌سهولت از استوکیومتری واکنش تعیین می‌شود، در حالی‌که $[Y^{4-}]$ تعیین نمی‌شود.

## محاسبهٔ مقادیر $\alpha_4$ برای محلولهای EDTA

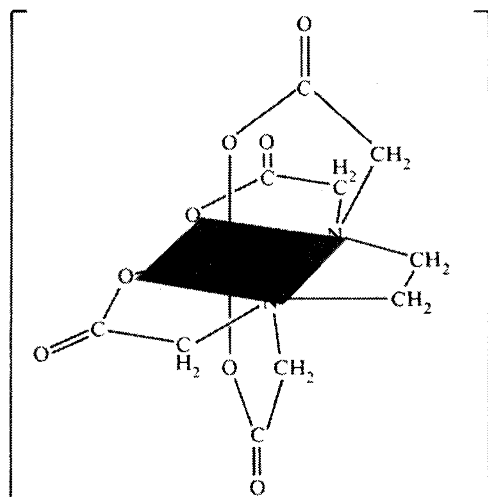
رابطه‌ای برای محاسبهٔ $\alpha_4$ در یک غلظت یون هیدروژن معین با استفاده از روش داده‌شده در بخش ۱۱ هـ (نکتهٔ ۱۱ـ۴ را ببینید) به دست می‌آید. لذا $\alpha_4$ برای EDTA عبارت است از

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{[H^+]^4 + K_1[H^+]^3 + K_1K_2[H^+]^2 + K_1K_2K_3[H^+] + K_1K_2K_3K_4} \qquad (۱۴ـ۵)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1K_2K_3K_4}{D} \qquad (۱۴ـ۶)$$

که در آن $K_1$، $K_2$، $K_3$ و $K_4$، چهار ثابت تفکیک برای $H_4Y$ و $D$ مخرج معادلهٔ ۱۴ـ۵ است.

$\alpha_4$ در مقادیر pH برگزیده در جدول ۱۴ـ۲ آمده است. توجه کنید که تنها حدود $4 \times 10^{-12}$ درصد EDTA به صورت $Y^{4-}$ در $pH = 2{,}00$ حضور دارد. مثال ۱۴ـ۱ نشان می‌دهد که چگونه $[Y^{4-}]$ برای محلولی با pH معلوم محاسبه می‌شود.




**شکل ۱۴ـ۴.** ساختار کی‌لیت فلز / EDTA

**جدول ۱۴ـ۲** مقادیر $\alpha_۴$ برای EDTA در مقادیر pH برگزیده

| $\alpha_4$ | pH | $\alpha_4$ | pH |
|---|---|---|---|
| ۴٫۸ × ۱۰<sup></sup>⁻۴ | ۷٫۰ | ۳٫۷ × ۱۰⁻۱۴ | ۲٫۰ |
| ۵٫۴ × ۱۰⁻۳ | ۸٫۰ | ۲٫۵ × ۱۰⁻۱۱ | ۳٫۰ |
| ۵٫۲ × ۱۰⁻۲ | ۹٫۰ | ۳٫۶ × ۱۰⁻۹ | ۴٫۰ |
| ۳٫۵ × ۱۰⁻۱ | ۱۰٫۰ | ۳٫۵ × ۱۰⁻۷ | ۵٫۰ |
| ۸٫۵ × ۱۰⁻۱ | ۱۱٫۰ | ۲٫۲ × ۱۰⁻۵ | ۶٫۰ |
| ۹٫۸ × ۱۰⁻۱ | ۱۲٫۰ | | |

**مقادیر آلفا برای سایر گونه‌های EDTA به طریق مشابهی به دست می‌آیند و عبارت‌اند از**

$\alpha_۰ = [H^+]^4/DK_1$    $\alpha_۲ = K_1K_2[H^+]^2/DK$

$\alpha_۱ = K_1[H^+]^3/D$    $\alpha_۳ = K_1K_2K_3[H^+]/D$

**مع‌ذالک تنها $\alpha_۴$ برای رسم منحنی تیتراسیون لازم است.**

**در این فصل و فصلهای بعدی، برای سهولت $H^+$ را به‌عنوان نمادی مختصر برای $H_3O^+$ به‌کار می‌بریم؛ گهگاه به گونهٔ نشان داده‌شده با $H^+$ به‌عنوان یون هیدروژن اشاره خواهیم کرد.**

### مثال ۱۴-۱

غلظت مولار $Y^{4-}$ را در محلول ۰٫۰۲۰۰ M EDTA که تا pH برابر ۱۰٫۰۰ بافری شده است محاسبه کنید.

در $pH = 10.00$، $\alpha_4$ برابر ۰٫۳۵ است (جدول ۱۴-۲). لذا،

$$[Y^{4-}] = \alpha_4 c_T = (0.35)(0.0200) = 7.0 \times 10^{-3}\,M$$

## محاسبهٔ غلظت کاتیون در محلولهای EDTA

مثال ۱۴-۲ نشان می‌دهد که چگونه غلظت کاتیون در محلولی از کمپلکس EDTA محاسبه می‌شود. مثال ۱۴-۳ این محاسبه را برای محلولی که حاوی EDTA اضافی است نشان می‌دهد.

### مثال ۱۴-۲

غلظت تعادلی $Ni^{2+}$ را در محلولی که غلظت تجزیه‌ای $NiY^{2-}$ در آن ۰٫۰۱۵۰ M است در pH (الف) ۳٫۰ و (ب) ۸٫۰ محاسبه کنید. از جدول ۱۴-۱ داریم



$$Ni^{2+} + Y^{4-} \rightleftharpoons NiY^{2-} \qquad K_{MY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}][Y^{4-}]} = 4.2 \times 10^{18}$$

غلظت تعادلی $NiY^{2-}$ برابر غلظت تجزیه‌ای کمپلکس منهای غلظت تلف‌شده توسط تفکیک است. دومی برابر غلظت تعادلی یون نیکل است. لذا،

$$[NiY^{2-}] = 0.0150 - [Ni^{2+}]$$

چنانچه فرض کنیم $0.0150 >> [Ni^{2+}]$، فرضی که به علت ثابت تشکیل بزرگ کمپلکس کاملاً معتبر است، معادلهٔ بالا به صورت زیر ساده می‌شود،

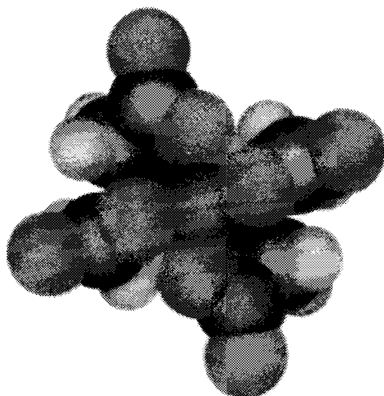
$$[NiY^{2-}] \cong 0.0150$$

از آنجا که کمپلکس تنها منبع هم $Ni^{2+}$ و هم گونه‌های EDTA است،

$$[Ni^{2+}] = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] = c_T$$

جایگزینی این تساوی در معادلهٔ ۱۴-۴، می‌دهد

$$K'_{MY} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]c_T} = \frac{[NiY^{2-}]}{[Ni^{2+}]^2} = \alpha_4 K_{MY}$$



الگوی ساختار فضایی $NiY^{2-}$

(الف) جدول ۱۴ـ۲ نشان می‌دهد که $\alpha_۴$ در $pH = ۳٫۰$ برابر $۲٫۵ \times ۱۰^{-۱۱}$ است. جایگزینی این مقدار و غلظت $NiY^{2-}$ در معادلهٔ $K'_{MY}$، می‌دهد

$$\frac{۰٫۰۱۵۰}{[Ni^{2+}]^2} = ۲٫۵ \times ۱۰^{-۱۱} \times ۴٫۲ \times ۱۰^{-۱۸} = ۱٫۰۵ \times ۱۰^{-۸}$$

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{۱٫۴۳ \times ۱۰^{-۱۰}} = ۱٫۲ \times ۱۰^{-۵} M$$

توجه کنید که طبق فرض، $۰٫۰۱۵۰ >> [Ni^{2+}]$.

فرض $[NiY^{2-}] >> [Ni^{2+}]$، معتبر است.

(ب) در $pH = ۸٫۰$، ثابت مشروط به مراتب بزرگتر است. لذا

$$K_{MY} = ۵٫۴ \times ۱۰^{-۳} \times ۴٫۲ \times ۱۰^{-۱۸} = ۲٫۲۷ \times ۱۰^{-۱۶}$$

جایگزینی در معادلهٔ $K'_{MY}$ و سپس نوآرایی، می‌دهد

$$[Ni^{2+}] = \sqrt{۰٫۰۱۵۰ / (۲٫۲۷ \times ۱۰^{-۱۶})} = ۸٫۱ \times ۱۰^{-۱۰} M$$

**مثال ۱۴ـ۳**

غلظت $Ni^{2+}$ را در محلولی که از اختلاط $۵۰٫۰$ mL از $Ni^{2+}$ $۰٫۰۳۰۰$ M با $۵۰٫۰$ mL از $۰٫۰۵۰۰$ M EDTA تهیه شده است، محاسبه کنید. این محلول تا $pH = ۳٫۰۰$ بافری شده است.

در اینجا، محلول EDTA اضافی دارد و غلظت تجزیه‌ای کمپلکس توسط مقدار $Ni^{2+}$ اولیهٔ موجود تعیین می‌شود. لذا،

$$c_{NiY^{2-}} = ۵۰٫۰ \times \frac{۰٫۰۳۰۰۰}{۱۰۰} = ۰٫۰۱۵۰\ M$$

$$c_{EDTA} = \frac{۵۰٫۰ \times ۰٫۰۵۰۰ - ۵۰٫۰ \times ۰٫۰۳۰۰}{۱۰۰} = ۰٫۰۱۰۰\ M$$

مجدداً بگذارید فرض کنیم که $[NiY^{2-}] >> [Ni^{2+}]$، لذا

$$[NiY^{2-}] = ۰٫۰۱۵۰ - [Ni^{2+}] \cong ۰٫۰۱۵۰$$

**مجدداً فرض ما که $[NiY^{2-}] >> [Ni^{2+}]$، معتبر است.**

در این نقطه، غلظت کل EDTA کمپلکس‌نشده با مولاریتهٔ آن داده می‌شود

$$c_T = ۰٫۰۱۰۰\ M$$

جایگزینی در معادلهٔ ۱۴ـ۴ می‌دهد

$$K'_{MY} = \frac{۰٫۰۱۵۰}{[Ni^{2+}]\ ۰٫۰۱۰۰} = \alpha_۴ K_{MY}$$

$$= ۲٫۵ \times ۱۰^{-۱۱} \times ۴٫۲ \times ۱۰^{۱۸} = ۱٫۰۵ \times ۱۰^{۸}$$

$$[Ni^{2+}] = \frac{۰٫۰۱۵۰}{۰٫۰۱۰۰ \times ۱٫۰۵ \times ۱۰^{۸}} = ۱٫۴ \times ۱۰^{-۸} M$$

## ۱۴ ب ـ ۴ رسم منحنیهای تیتراسیون EDTA

مثال ۱۴ـ۴ نشان می‌دهد که چگونه منحنی تیتراسیون یک یون فلز با EDTA از محلولی با pH ثابت به دست می‌آید.

### مثال ۱۴ـ۴

منحنی (pCa به صورت تابعی از حجم EDTA) تیتراسیون ۵۰٫۰ mL از ۰٫۰۰۵۰۰ M $Ca^{2+}$ با ۰٫۰۱۰۰ M EDTA را در محلولی که تا pH ثابت ۱۰٫۰ بافری شده است، به دست آورید.

### محاسبهٔ ثابت مشروط

ثابت تشکیل مشروط برای کمپلکس کلسیم / EDTA در $pH = ۱۰$ از ثابت تشکیل کمپلکس جدول (۱۴ـ۱) و مقدار $\alpha$ برای EDTA در $pH = ۱۰$ (جدول ۱۴ـ۲) به دست می‌آید. لذا، جایگزینی معادلهٔ ۱۴ـ۴ می‌دهد

$$K'_{CaY} = \frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]c_T} = \alpha_4 K_{CaY}$$

$$= ۰٫۳۵ \times ۵٫۰ \times ۱۰^{۱۰} = ۱٫۷۵ \times ۱۰^{۱۰}$$

### مقادیر قبل از نقطهٔ هم‌ارزی برای pCa

قبل از رسیدن به نقطهٔ هم‌ارزی، ثابت تعادل $Ca^{2+}$ برابر مجموع کاتیون اضافی واکنش نکرده و کاتیون حاصل از تفکیک کمپلکس است که دومی از نظر عددی برابر $c_T$ است. معمولاً می‌توان فرض کرد که $c_T$ نسبت به غلظت تجزیه‌ای یون کلسیم کمپلکس‌نشده کوچک است. لذا، مثلاً بعد از افزایش ۱۰٫۰ mL واکنشگر،

$$[Ca^{2+}] = \frac{۵۰٫۰ \times ۰٫۰۰۵۰۰ - ۱۰٫۰ \times ۰٫۰۱۰۰}{۶۰٫۰} + c_T \cong ۲٫۵۰ \times ۱۰^{-۳} M$$

$$pCa = -\log ۲٫۵۰ \times ۱۰^{-۳} = ۲٫۶۰$$

سایر داده‌های قبل از نقطهٔ هم‌ارزی به همین طریق به دست می‌آید.

### pCa در نقطهٔ هم‌ارزی

به‌کارگیری روش نشان داده‌شده در مثال ۱۴ـ۲، ابتدا غلظت تجزیه‌ای $CaY^{2-}$ به دست می‌آید:

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{۵۰٫۰ \times ۰٫۰۰۵۰۰}{۵۰٫۰ + ۲۵٫۰} = ۳٫۳۳ \times ۱۰^{-۳} M$$

تنها منبع یونهای $Ca^{2+}$ تفکیک این کمپلکس است. همچنین باید در نظر داشت که غلظت یون کلسیم باید برابر مجموع غلظت یونهای EDTA کمپلکس نکرده، $c_T$، باشد. لذا

$$[Ca^{2+}] = c_T$$

$$[CaY^{2-}] = ۰٫۰۰۳۳۳ - [Ca^{2+}] \cong ۰٫۰۰۳۳۳ M$$

جایگزینی در رابطهٔ ثابت تشکیل مشروط می‌دهد

$$\frac{[CaY^{2-}]}{[Ca^{2+}]\, c_T} = \frac{۰٫۰۰۳۳۳}{[Ca^{2+}]^2} = ۱٫۷۵ \times ۱۰^{۱۰}$$

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{\frac{۰٫۰۰۳۳۳}{۱٫۷۵ \times ۱۰^{۱۰}}} = ۴٫۳۶ \times ۱۰^{-۷} M$$

$$pCa = -\log ۴٫۳۶ \times ۱۰^{-۷} = ۶٫۳۶$$

**pCa بعد از نقطهٔ همارزی،**

بعد از نقطهٔ همارزی، غلظتهای تجزیه‌ای $CaY^{2-}$ و EDTA مستقیماً از داده‌های استوکیومتری به دست می‌آیند. سپس محاسبه‌ای مشابهٔ محاسبهٔ در مثال ۱۴-۳ انجام می‌شود. لذا، بعد از افزایش ۳۵٫۰ mL واکنشگر،

$$c_{CaY^{2-}} = \frac{۵۰٫۰ \times ۰٫۰۰۵۰۰}{۵۰٫۰ + ۳۵٫۰} = ۲٫۹۴ \times ۱۰^{-۳} M$$

$$c_{EDTA} = \frac{۳۵٫۰ \times ۰٫۰۱۰۰ - ۵۰٫۰ \times ۰٫۰۰۵۰۰}{۸۵٫۰} = ۱٫۱۸ \times ۱۰^{-۳} M$$

به طور تقریب می‌توان نوشت

$$[CaY^{2-}] = ۲٫۹۴ \times ۱۰^{-۳} - [Ca^{2+}] \cong ۲٫۹۴ \times ۱۰^{-۳}$$

$$c_T = ۱٫۱۸ \times ۱۰^{-۳} + [Ca^{2+}] \cong ۱٫۱۸ \times ۱۰^{-۳} M$$

و جایگزینی در رابطهٔ ثابت تشکیل مشروط می‌دهد

$$K'_{CaY} = \frac{۲٫۹۴ \times ۱۰^{-۳}}{[Ca^{2+}] \times ۱٫۱۸ \times ۱۰^{-۳}} = ۱٫۷۵ \times ۱۰^{۱۰}$$

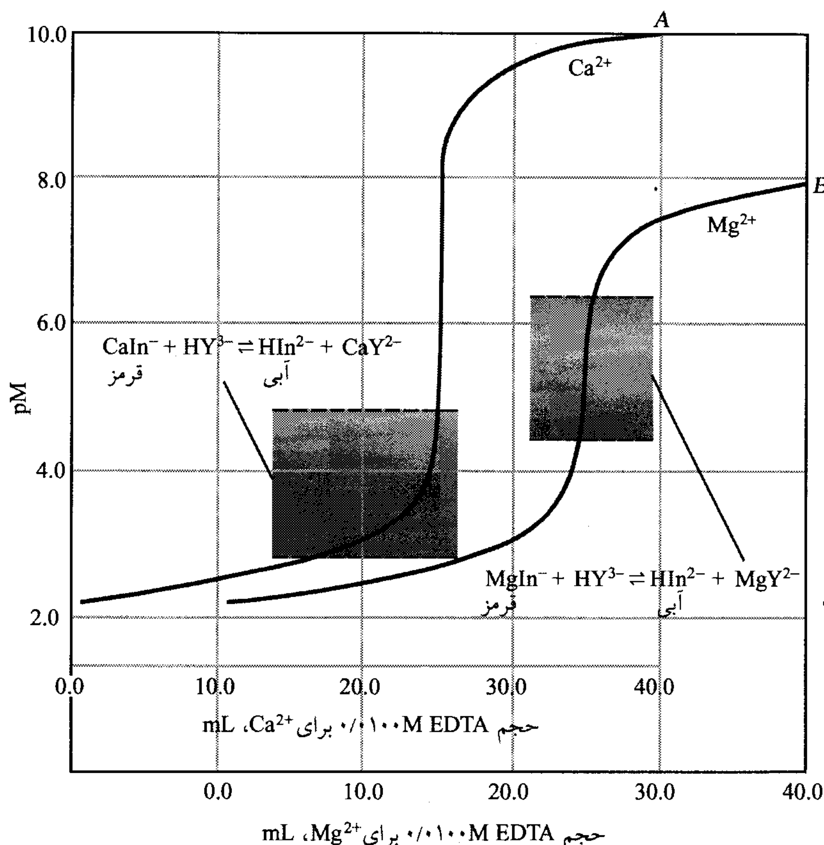
$$[Ca^{2+}] = \frac{۲٫۹۴ \times ۱۰^{-۳}}{۱٫۱۸ \times ۱۰^{-۳} \times ۱٫۷۵ \times ۱۰^{۱۰}} = ۱٫۴۲ \times ۱۰^{-۱۰}$$

$$pCa = -\log ۱٫۴۲ \times ۱۰^{-۱۰} = ۹٫۸۵$$

به‌وضوح تقریب معتبر است.

سایر داده‌های بعد از نقطهٔ همارزی را به همین طریق محاسبه می‌کنیم.

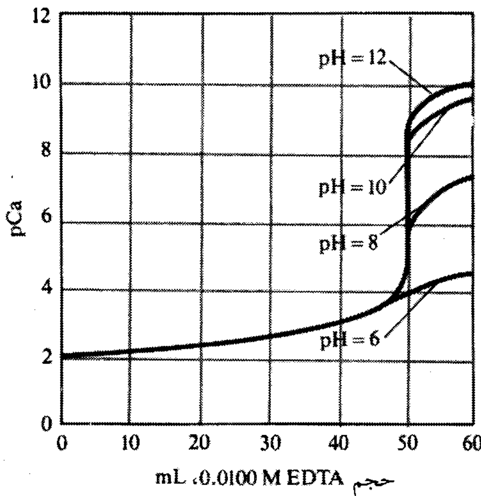
منحنی $A$ در شکل ۱۴-۵ نموداری از داده‌ها برای تیتراسیون در مثال ۱۴-۴ است. منحنی $B$ منحنی تیتراسیون محلولی از یون منیزیم در شرایط یکسان است. ثابت تشکیل کمپلکس EDTA-منیزیم کوچکتر از ثابت تشکیل کمپلکس کلسیم است. در نتیجه، واکنش یون کلسیم با




**شکل ۱۴ـ۵.** منحنیهای تیتراسیون EDTA برای ۵۰٫۰۰ mL از $Ca^{2+}$ ۰٫۰۰۵۰۰ M ($K'$ برای $CaY^{2-}$ برابر است با $۱٫۷۵ \times ۱۰^{۱۰}$) و $Mg^{2+}$ ($K'$ برای $MgY^{2-}$ برابر است با $۱٫۷۲ \times ۱۰^{۸}$) در $pH = ۱۰٫۰$. نواحی سایه‌دار گسترهٔ تغییر رنگ سیاه اریوکروم T را نشان می‌دهد.

EDTA کاملتر است و تغییرات بزرگی در تابع ـ p در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی مشاهده می‌شود. این اثر مشابهٔ اثری است که قبلاً برای تیتراسیونهای رسوبی و خنثی‌شدن مشاهده کرده‌ایم.

شکل ۱۴ـ۶ منحنیهای تیتراسیون یون کلسیم را در محلولهایی که تا ترازهای مختلف pH بافری شده‌اند در اختیار می‌گذارد. به یاد آورید که $\alpha_۴$ و بنابراین $K'_{CaY}$ با کاهش pH، کوچکتر می‌شوند. ثابت تعادل نامناسبتر به تغییرات کوچکتری در pCa در ناحیهٔ هم‌ارزی منجر می‌شود. از شکل ۱۴ـ۶ واضح است که یک نقطهٔ پایانی کافی در تیتراسیون کلسیم به pH حدود ۸ یا بیشتر نیاز دارد. ولی به‌طوری که در شکل ۱۴ـ۷ نشان داده شده است، کاتیونهای با ثابتهای تشکیل بزرگتر، نقاط پایانی خوبی حتی در محیطهای اسیدی در اختیار می‌گذارند. شکل ۱۴ـ۸ حداقل pH مجاز برای یک نقطهٔ پایانی رضایت‌بخش در تیتراسیون یونهای فلزی مختلف را در




**شکل ۱۴-۶.** تأثیر pH بر تیتراسیون $Ca^{2+}$، ۰٫۰۱۰۰ M با ۰٫۰۱۰۰ M EDTA

غیاب عوامل کمپلکس‌ساز رقابتی نشان می‌دهد. توجه کنید که محیط اسیدی متوسط برای بسیاری از کاتیونهای فلزات سنگین دووالانسی رضایت‌بخش است و یک محیط اسیدی قوی می‌تواند در تیتراسیون یونهایی مانند آهن (III) و ایندیم (III) به‌کار برده شود.

---

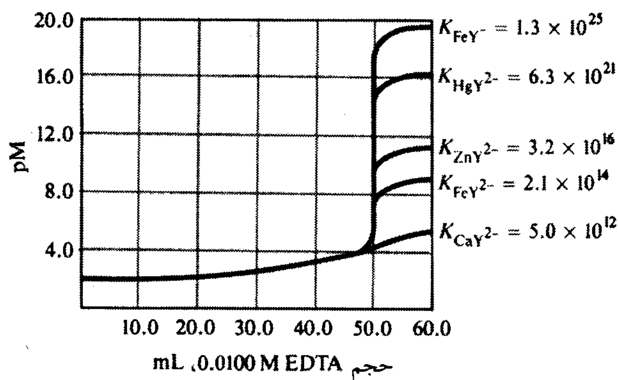
**نقاط پایانی برای تیتراسیونهای EDTA با کاهش pH کمتر تیز می‌شوند، زیرا واکنش تشکیل کمپلکس در این شرایط ناقصتر است.**

**شکل ۱۴-۸ نشان می‌دهد که اکثر کاتیونهای با بار ۳+ و ۴+ را می‌توان در محلول کاملاً اسیدی تیتر کرد.**

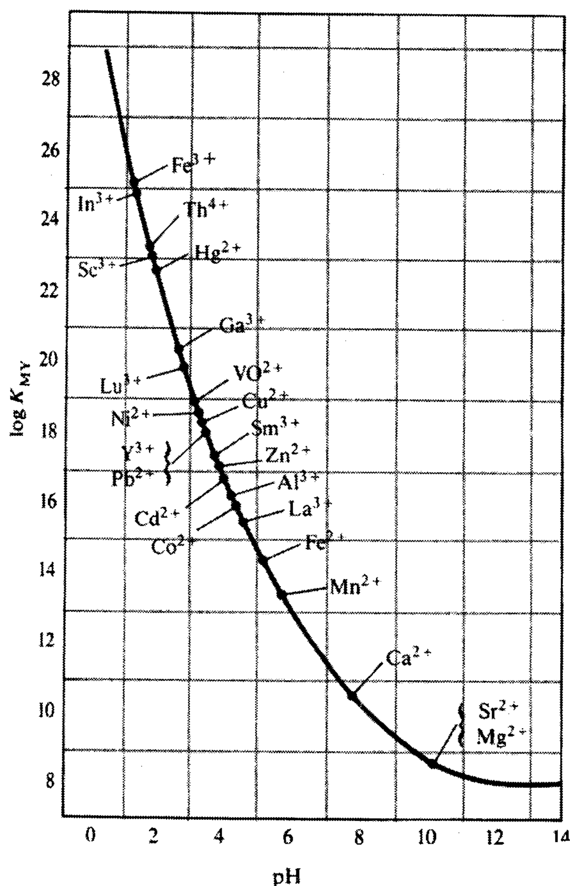
---

## ۱۴ ب ـ ۵. تأثیر سایر عوامل کمپلکس‌ساز بر منحنیهای تیتراسیون EDTA

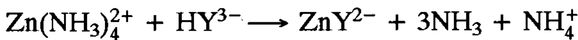
بسیاری از کاتیونها در pH لازم برای تیتراسیون آنها با EDTA، رسوبات اکسید آبدار تشکیل می‌دهند. هنگامی‌که با این مسئله مواجه می‌شویم، یک عامل کمپلکس‌ساز کمکی لازم است تا کاتیون را در محلول نگه‌دارد. مثلاً، Zn(II) معمولاً در محیطی تیتر می‌شود که غلظت نسبتاً زیادی از آمونیاک و آمونیوم کلرید دارد. این گونه‌ها محلول را تا pHای بافری می‌کنند که واکنش کامل بین کاتیون و تیتران را ممکن می‌سازد؛ علاوه بر این، آمونیاک با Zn(II) کمپلکسی تشکیل می‌دهد و از تشکیل روی هیدروکسید کم محلول در مراحل اولیهٔ تیتراسیون جلوگیری می‌کند. توصیف نسبتاً واقعی واکنش به صورت زیر است




**شکل ۱۴ـ۷.** منحنیهای تیتراسیون برای mL ۵۰٫۰ از محلول کاتیونهای M ۰٫۰۱۰۰ در ۶٫۰ = pH




**شکل ۱۴ـ۸.** مینیمم pH لازم باری تیتراسیون کاتیونهای مختلف با EDTA [۴]



$$Zn(NH_3)_4^{2+} + HY^{3-} \longrightarrow ZnY^{2-} + 3NH_3 + NH_4^+$$

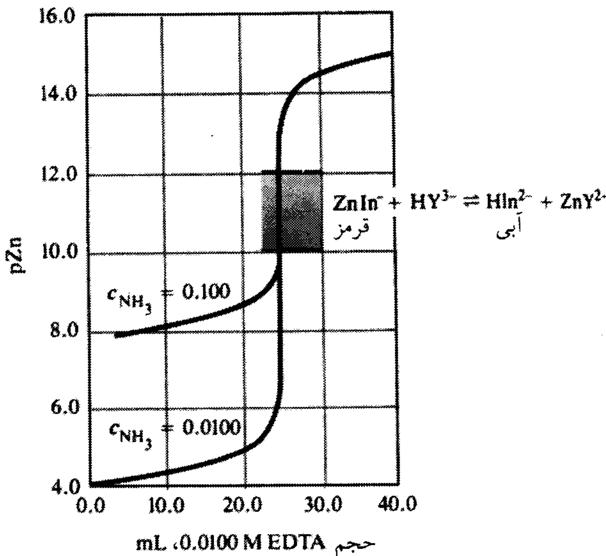
محلول همچنین حاوی گونه‌های دیگر روی / آمونیاک مـانند $Zn(NH_3)_3^{2+}$، $Zn(NH_3)_2^{2+}$ و $Zn(NH_3)^{2+}$ است. محاسبهٔ pZn در محلولی که حاوی آمونیاک است باید این گونه‌ها را درنظر گیرد [۳]. به طور کیفی، کمپلکس‌شدن یک کاتیون توسط یک عامل کمپلکس‌ساز کمکی باعث می‌شود تا pM قبل از نقطهٔ هم‌ارزی بیشتر از محلول مشابه بدون چنین واکنشگری باشد.

---

**اغلب، عوامل کمپلکس‌ساز کمکی را باید در تیتراسیونهای EDTA به‌کار بـرد تـا از رسـوب‌کردن آنالیت به‌صورت اکسیدهای آبدار جلوگیری کنند. این‌گونه واکنشگرها باعث می‌شوند نقطهٔ پایانی تیزی کمتری داشته باشد.**

---

شکل ۱۴-۹ دو منحنی نظری برای تیتراسیـون روی (II) بـا EDTA را در ۹٫۰۰ = pH نشان می‌دهد. غلظت تعادلی آمونیاک ۰٫۱۰۰ M برای یک تـیتراسیـون و ۰٫۰۱۰۰ M بـرای دیگری بود. توجه کنید که حضور آمونیاک تغییر در pZn را نزدیک نقطهٔ هم‌ارزی کاهش می‌دهد. به این دلیل، غلظت عوامل کمپلکس‌ساز کمکی را باید همیشه در حداقل لازم برای جلوگیری از رسوب‌کردن آنالیت نگه‌داشت. توجه کنید که عامل کمپلکس‌ساز کمکی در بعد از نقطهٔ هم‌ارزی تأثیری بر pZn ندارد. از طرف دیگر، به یاد داشته باشید کـه $\alpha_۴$ و لذا pH نـقش مـهمی را در



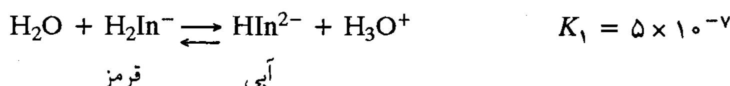

**شکل ۱۴-۹.** تأثیر غلظت آمونیاک بر نقطهٔ پایانی بر تیتراسیون ۵۰٫۰ mL از $Zn^{2+}$ ۰٫۰۰۵۰۰ M. محلولها در ۹٫۰۰ = pH بافری شدند. ناحیهٔ سایه‌دار گسترهٔ تغییر رنگ سیاه اریوکروم T را نشان می‌دهد.

مشخص‌کردن این قسمت از منحنی تیتراسیون (شکل ۱۴-۶) بازی می‌کنند.

## ۱۴ ب ـ ٦. شناساگرها برای تیتراسیونهای EDTA

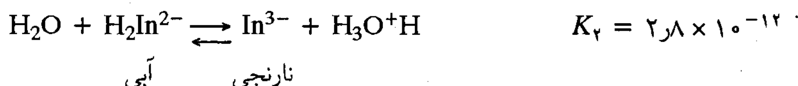
رالی و بارنارد [۵] حدود ۲۰۰ ترکیب آلی را که به عنوان شناساگر برای تیتراسیون یونهای فلزی با EDTA بررسی کرده‌اند. به طور کلی، این شناساگرها رنگینه‌های آلی هستند که با یونهای فلزی در گسترهٔ معینی از pM کی‌لیت رنگی تشکیل می‌دهند که مشخصهٔ کاتیون و رنگینهٔ خاص است. کمپلکسها اغلب پررنگ‌اند و در غلظتهای در گسترهٔ $۱۰^{-۶}$ تا $۱۰^{-۷}$ M با چشم قابل رؤیت‌اند.

*سیاه اریوکروم* T یک شناساگر یون فلزی نوعی است که در تیتراسیون چند کاتیون متداول به‌کار برده شده است. به طوری‌که در شکل ۱۴-۱۰ نشان داده شده است، این ترکیب حاوی یک گروه سولفونیک اسید است که به طور کامل در آب تفکیک می‌شود و دو گروه فنولی است که تنها به طور جزئی تفکیک می‌شوند. رفتار آن به صورت یک اسید ضعیف با معادلات زیر تشریح می‌شود:



$$H_2O + H_2In^- \rightleftharpoons HIn^{2-} + H_3O^+ \qquad K_۱ = ۵ \times ۱۰^{-۷}$$

قرمز          آبی

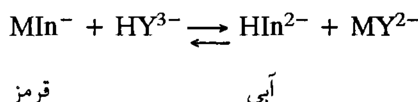


$$H_2O + H_2In^{2-} \rightleftharpoons In^{3-} + H_3O^+H \qquad K_۲ = ۲٫۸ \times ۱۰^{-۱۲}$$

آبی          نارنجی

توجه کنید که اسیدها و بازهای مزدوج آنها رنگهای متفاوتی دارند. لذا، سیاه اریوکروم T به عنوان یک شناساگر اسید / باز و همچنین یک شناساگر یون فلزی رفتار می‌کند.

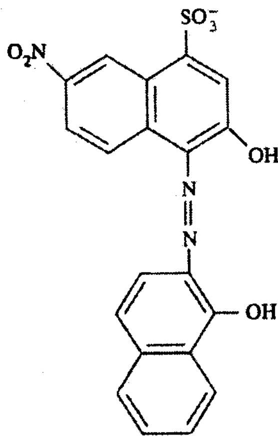
کمپلکسهای فلزی سیاه اریوکروم T قرمزند و $H_2In^-$ نیز چنین است. لذا، برای آشکارسازی یون فلزی لازم است pH تا ۷ یا بالاتر تنظیم شود، به نحوی که شکل آبی گونهٔ $HIn^{2-}$ در غیاب یون فلزی گونهٔ غالب باشد. تا نقطهٔ هم‌ارزی در تیتراسیون، شناساگر با یون فلز اضافی کمپلکس می‌دهد و لذا محلول قرمز است. با اولین مقدار جزئی اضافی از EDTA، در اثر واکنش زیر محلول آبی می‌شود



$$MIn^- + HY^{3-} \rightleftharpoons HIn^{2-} + MY^{2-}$$

قرمز          آبی

سیاه اریوکروم T کمپلکسهای قرمزی با بیش از دو دوجین یونهای فلزی تشکیل می‌دهد، ولی تشکیل ثابت تنها عدد برای آشکارسازی نقطهٔ پایانی مناسب است. گسترهٔ تغییر رنگ برای منیزیم و کلسیم روی منحنیهای تیتراسیون در شکل ۱۴-۵ نشان داده شده است. شناساگر




**شکل ۱۴ـ۱۰.** سیاه اریوکروم T

به وضوح برای تیتراسیون منیزیم و روی آرمانی است (شکل ۱۴ـ۹)؛ ولی برای کلسیم به طور کامل رضایت‌بخش نیست.

محدودیت سیاه اریوکروم T این است که محلولها در اثر ایستادن به‌کُندی تجزیه می‌شوند؛ سردسازی این فرایند راکُند می‌کند. ادعا شده است که محلولهای کالماگیت: شناساگری که رفتار آن برای تمام اهداف عملی با سیاه اریوکروم T یکسان است، این عیب را ندارند. بسیاری شناساگرهای فلزی دیگر برای تیتراسیون با EDTA ابداع شده‌اند [۶]. برعکس سیاه اریوکروم T، برخی از این شناساگرها را می‌توان در محیطهای اسیدی قوی به‌کار برد.

## ۱۴ ب ـ ۷. انواع تیتراسیونهای EDTA

### روش تیتراسیون مستقیم

تقریباً ۴۰ کاتیون را می‌توان توسط تیتراسیون مستقیم با محلولهای استاندارد EDTA با استفاده از شناساگرهای یون فلزی تعیین کرد [۷]. اغلب، کاتیونها را می‌توان با تیتراسیون مستقیم حتی زمانی که شناساگر رضایت‌بخشی برای آنها فراهم نیست، تعیین کرد. مثلاً، شناساگرهای یون کلسیم به اندازهٔ شناساگرهای یون منیزیم رضایت‌بخش نیستند. مع‌ذالک، با واردکردن مقدار کمی از منیزیم کلرید به درون محلول EDTA، می‌توان کلسیم را با تیتراسیون مستقیم تعیین کرد. سپس تیتراسیون با شناساگر سیاه اریوکروم T انجام می‌شود. طی مراحل اولیهٔ تیتراسیون، یونهای کلسیم جایگزین یونهای منیزیم از EDTA می‌شوند، زیرا کی‌لیت کلسیم به طور قابل توجهی پایدارتر از کمپلکس منیزیم است. بعد از اینکه یونهای کلسیم به طور کامل کمپلکس

شدند، در این حال EDTA مجدداً با یونهای منیزیم ترکیب می‌شود و در نهایت یک نقطه پایانی سیاه اریوکروم T به دست می‌دهد. برای استفاده از این روش، لازم است EDTA حاوی منیزیم در برابر سدیم‌کربنات استاندارد، استاندارد شود.

---

**روشهای تیتراسیون مستقیم با یک شناساگر یون فلزی ساده‌ترین و آسانترین روشها هستند.**

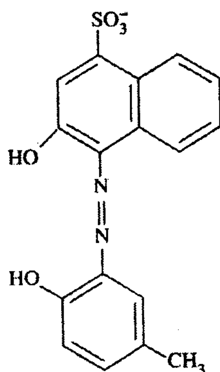
---

تیتراسیون مستقیم همچنین برای تعیین آن یونهای فلزی به‌کار برده می‌شود که برای آنها الکترودهای یونی ویژه‌ای موجود نیست. الکترودهای از این نوع در بخش ۱۸ د بحث می‌شوند.

## روشهای تیتراسیون معکوس

روشهای تیتراسیون معکوس برای تعیین کاتیونهایی مفیدند که کمپلکسهای EDTA پایدار تشکیل می‌دهند و برای آنها شناساگر رضایت‌بخشی موجود نیست. روش همچنین برای کاتیونهایی مفید است که با EDTA به‌کندی واکنش می‌دهند. مقدار اضافی معلومی از محلول استاندارد EDTA به محلول آنالیت اضافه می‌شود. بعد از کامل‌شدن واکنش، EDTA اضافی محلول استانداردی از کلسیم یا روی تا نقطهٔ پایانی سیاه اریوکروم T یا کالماگیت تیتراسیون معکوس می‌شود [۸]. برای اینکه این روش کار مؤثر باشد، ثابت تشکیل کی‌لیت آنالیت باید بزرگتر از ثابت تشکیل کی‌لیت منیزیم یا روی باشد.

تیتراسیون معکوس همچنین برای تجزیه نمونه‌هایی حاوی آنیونهایی مفید است که در شرایط لازم برای کمپلکس‌شدن رضایت‌بخش، رسوبات کم محلولی با آنالیت تشکیل می‌دهند. در اینجا، EDTA اضافی از تشکیل رسوب جلوگیری می‌کند.

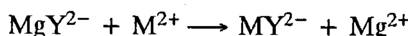



**شکل ۱۴-۱۱.** کالماگیت

**تیتراسیونهای جانشینی هنگامی به‌کار می‌روند که شناساگری برای آنالیت فراهم نباشد.**

### روشهای جانشینی

در تیتراسیونهای جانشینی، مقدار اضافی نامعلومی از یک محلول حاوی کمپلکس منیزیم ـ EDTA یا روی ـ EDTA به محلول آنالیت اضافه می‌شود. در صورتی‌که آنالیت کمپلکس پایدارتری در مقایسه با منیزیم یا روی تشکیل دهد، واکنش جانشینی زیر انجام می‌شود:



$$MgY^{2-} + M^{2+} \longrightarrow MY^{2-} + Mg^{2+}$$

که در آن $M^{2+}$ نمایندهٔ کاتیون آنالیت است. منیزیم یا روی آزادشده با محلول استاندارد EDTA تیتر می‌شود.

روشهای جانشینی هنگامی مفیدند که شناساگر رضایت‌بخشی برای یون فلزی مورد اندازه‌گیری در دسترس نباشد.

## ۱۴ ب ـ ۸. قلمرو تیتراسیونهای EDTA

تیتراسیونهای کمپلکس سنجی با EDTA در تعیین عملاً هر کاتیون فلزی به استثنای یونهای فلزات قلیایی به‌کار برده شده است. از آنجاکه EDTA با اکثر کاتیونها کمپلکس می‌دهد، در نگاه اول چنین به نظر می‌رسد که واکنشگر فاقد گزینش‌پذیری است. ولی در واقع، با تنظیم pH می‌توان کنترل قابل توجهی روی تداخلها داشت. مثلاً، کاتیونهای سه‌والانسی را معمولاً می‌توان با نگه‌داشتن محلول در pH حدود ۱ بدون تداخل گونه‌های دووالانسی تیتر کرد (شکل ۱۴ـ۸). در این pH، کی‌لیتهای دو والانسی پایدار به میزان قابل توجهی تشکیل نمی‌شوند، ولی یونهای سه والانسی به طور کمّی کمپلکس می‌دهند.

به همین نحو، یونهای مانند کادمیم و روی که کی‌لیتهای پایدارتری در مقایسه با منیزیم با EDTA تشکیل می‌دهند، می‌توانند با بافری‌کردن مخلوط تا $pH = ۷$ قبل از تیتراسیون، در حضور آخری تعیین شوند. سیاه اریوکروم T به‌عنوان شناساگر برای نقطهٔ پایانی کادمیم یا روی بدون تداخل منیزیم عمل می‌کند، زیراکی‌لیت شناساگر با منیزیم در این pH تشکیل نمی‌شود.

در نهایت، تداخل یک کاتیون خاص را می‌توان با افزودن یک *عامل پوشانندهٔ* مناسب، یک لیگاند کمکی به طور ترجیحی کمپلکسهای بسیار پایداری با مزاحم بالقوه تشکیل می‌دهد، حذف کرد [۹]. مثلاً، یون سیانید اغلب به عنوان عامل پوشاننده به‌کار می‌رود تا تیتراسیون منیزیم و کلسیم را در حضور یونهایی مانند کادمیم، کبالت، مس، نیکل، روی و پادلادیم ممکن سازد. تمام یونهای آخری کمپلکسهای به‌حد کافی پایداری تشکیل می‌دهند تا از واکنش با EDTA جلوگیری کنند. نکتهٔ ۱۴ـ۲ نشان می‌دهد که چگونه واکنشگرهای پوشاننده و عریان‌ساز

برای بهبود گزینش‌پذیری واکنشهای EDTA به‌کار می‌روند.

---

***عامل پوشاننده*** **عامل کمپلکس‌سازی است که به‌طور گزینشی با یک جزء سازنده در یک محلول واکنش می‌دهد و بدین نحو از تداخل جزء سازنده در تجزیه جلوگیری می‌کند.**

---

## ۱۴ ب ـ ۹. تعیین منحنی آب

از نظر تاریخی، «منحنی» آب برحسب ظرفیت کاتیونهای در آب برای جانشینی یونهای سدیم یا پتاسیم در صابونها و تشکیل محصولات کم محلول تعریف می‌شد. اکثر کاتیونهای چندباری این خاصیت نامطلوب را دارند. مع‌ذالک، در آب معدنی، غلظت یونهای کلسیم و منیزیم در مقایسه با هر یون فلزی دیگری بسیار زیادتر است. در نتیجه، امروزه منحنی برحسب غلظت کلسیم کربناتی که هم‌ارز کل غلظت تمام کاتیونهای چند والانسی موجود در نمونه است، تعریف می‌شود.

---

**آب سخت حاوی یونهای کلسیم، منیزیم و فلزات سنگینی است که رسوباتی با صابون (ولی نه شوینده‌ها) تشکیل می‌دهند.**

---

تعیین سختی یک آزمون تجزیه‌ای مفید است که معیاری از کیفیت آب برای مصارف خانگی و صنعتی در اختیار می‌گذارد. آزمون به‌ویژه در صنعت مهم است، زیرا هنگامی‌که آب سخت گرما داده شود، کلسیم کربنات که دیگ بخار و لوله‌ها را مسدود می‌کند، رسوب می‌دهد.

سختی آب معمولاً با تیتراسیون با EDTA بعد از اینکه نمونه تا $pH = ۱۰$ بافری شد تعیین می‌شود. منیزیم که کمپلکس EDTA با کمترین پایداری را در مقایسه با تمام کاتیونهای چند والانسی متداول در نمونه‌های آب نوعی تشکیل می‌دهد، تیتر نمی‌شود تا اینکه واکنشگر کافی برای کمپلکس‌شدن تمام کاتیونهای دیگر در نمونه اضافه شود. بنابراین، یک شناساگر یون منیزیم مانند کالماگیت یا سیاه اریوکروم T می‌تواند به عنوان شناساگر در تیتراسیونهای سختی آب به‌کار برده شود. اغلب غلظت کمی از کی‌لیت منیزیم / EDTA به بافر یا تیتران اضافه می‌شود تا از حضور یونهای منیزیم کافی برای عمل رضایت‌بخش شناساگر اطمینان حاصل شود.

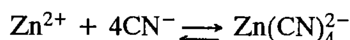
کیتهای آزمایشی برای تعیین سختی آب مصارف خانگی به طور تجارتی موجودند. یک کیت متشکل است از یک ظرف مدرج که حاوی حجم معینی آب است، یک وسیلهٔ ملاقه مانند برای افزایش مقدار معینی از یک مخلوط بافر جامد، یک محلول شناساگر و یک بطری EDTA استاندارد که به یک قطره‌چکان مجهز است. قطرات واکنشگر استاندارد لازم که رنگ را تغییر

می‌دهند، شمارش می‌شوند. غلظت محلول EDTA معمولاً به نحوی است که یک قطره متناظر است با یک دانه (حدود ۰٫۰۶۵ g) کلسیم کربنات به ازای گالن آب.

**نکتهٔ ۱۴-۲**

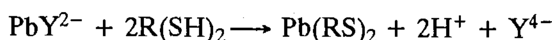
**چگونه می‌توان عوامل پوشاننده و عریان‌ساز را برای افزایش گزینش‌پذیری تیتراسیونهای EDTA به‌کار برد**

سرب، منیزیم و روی را می‌توان در یک نمونهٔ تک با دو تیتراسیون با EDTA استاندارد و یک تیتراسیون با $Mg^{2+}$ استاندارد تعیین کرد. ابتدا نمونه را با مقداری اضافی از NaCN مورد عمل قرار می‌دهند که $Zn^{2+}$ را می‌پوشاند و از واکنش آن با EDTA جلوگیری می‌کند.



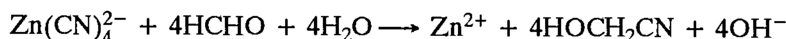
$$Zn^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons Zn(CN)_4^{2-}$$

سپس $Pb^{2+}$ و $Mg^{2+}$ با EDTA استاندارد تیتر می‌شوند. بعد از رسیدن به نقطهٔ هم‌ارزی، محلولی از عامل کمپلکس‌ساز بال (۲-۳-دی‌مرکاپتو-۱-پروپانول، $CH_2SHCHSHCH_2OH$) که آن‌را با $R(SH)_2$ نشان می‌دهیم، به محلول اضافه می‌شود. این لیگاند دو دندانه به طور گزینشی واکنش می‌دهد تا کمپلکس با $Pb^{2+}$ را که به مراتب پایدارتر از $PbY^{2-}$ است، تشکیل دهد:



$$PbY^{2-} + 2R(SH)_2 \longrightarrow Pb(RS)_2 + 2H^+ + Y^{4-}$$

سپس $Y^{4-}$ آزادشده را با محلول استاندارد $Mg^{2+}$ تیتر می‌کند. در نهایت روی را با افزایش فرمالدهید عریان می‌سازند.



$$Zn(CN)_4^{2-} + 4HCHO + 4H_2O \longrightarrow Zn^{2+} + 4HOCH_2CN + 4OH^-$$

سپس $Zn^{2+}$ آزادشده را با محلول استاندارد EDTA تیتر می‌کنند.

فرض کنید که تیتراسیون اولیهٔ $Mg^{2+}$ و $Pb^{2+}$ به ۴۲٫۲۲ mL از EDTA ۰٫۰۲۰۶۴ M نیاز دارد. تیتراسیون $Y^{4-}$ آزادشده توسط بال ۱۹٫۳۵ mL از $Mg^{2+}$ ۰٫۰۰۷۶۵۷ M مصرف می‌کند. در نهایت، بعد از افزایش فرمالدهید، $Zn^{2+}$ با ۲۸٫۶۳ mL از EDTA تیتر می‌شود. درصد سه عنصر را در صورتی که ۰٫۴۰۸۵ g از نمونه مصرف شده باشد، محاسبه کنید.

تیتراسیون اول تعداد میلی‌مولهای $Pb^{2+}$ و $Mg^{2+}$ موجود را مشخص می‌سازد. یعنی

$$\text{۰٫۸۷۱۴۲} = \text{۰٫۰۲۰۶۴} \times \text{۴۲٫۲۲} = \text{تعداد میلی‌مولهای } (Pb^{2+} + Mg^{2+})$$

تیتراسیون دوم تعداد میلی‌مولهای $Pb^{2+}$ را به دست می‌دهد لذا،

$$\text{۰٫۱۴۸۱۶} = \text{۰٫۰۰۷۶۵۷} \times \text{۱۹٫۳۵} = \text{تعداد میلی‌مولهای } Pb^{2+}$$

$$\text{۰٫۷۲۳۲۶} = \text{۰٫۱۴۸۱۶} - \text{۰٫۸۷۱۴۲} = \text{تعداد میلی‌مولهای } Mg^{2+}$$

در نهایت از تیتراسیون سوم خواهیم داشت

$$\text{۰٫۵۹۰۹۲} = \text{۰٫۰۲۰۶۴} \times \text{۲۸٫۶۳} = \text{تعداد میلی‌مولهای } Zn^{2+}$$

برای به دست آوردن درصدها می‌توان نوشت،

$$\frac{\text{۰٫۱۴۸۱۶ } \cancel{\text{mmol Pb}} \times \text{۰٫۲۰۷۲ g Pb}/\cancel{\text{mmol Pb}}}{\text{۰٫۴۰۸۵ g نمونه}} \times \text{۱۰۰٪} = \text{۷٫۵۱۵٪ Pb}$$

$$\frac{\text{۰٫۷۲۳۲۶ } \cancel{\text{mmol Mg}} \times \text{۰٫۰۲۴۳۰۵ g Mg}/\cancel{\text{mmol Mg}}}{\text{۰٫۴۰۸۵ g نمونه}} \times \text{۱۰۰٪} = \text{۴٫۳۰۳٪ Mg}$$

$$\frac{\text{۰٫۵۹۰۹۲ } \cancel{\text{mmol Zn}} \times \text{۰٫۰۶۵۳۹ g Zn}/\cancel{\text{mmol Zn}}}{\text{۰٫۴۰۸۵ g نمونه}} \times \text{۱۰۰٪} = \text{۹٫۴۵۹٪ Zn}$$

## ۱۴ج. سؤالات و مسائل

۱۴ـ۱. موارد زیر را تعریف کنید.

*(الف) کی‌لیت

(ب) عامل کی‌کیت‌ساز چهار دندانه‌ای

*(ج) لیگاند

(د) عدد کوئوردیناسیون

*(ه) ثابت تشکیل مشروط

(و) NTA

*(ز) منحنی آب

(ح) تیتراسیون جانشینی EDTA

*۱۴ـ۲. سه روش کلی برای انجام تیتراسیونهای با EDTA را تشریح کنید. مزیت هر کدام چیست؟

۱۴ـ۳. چرا لیگاندهای چند دندانه‌ای بر لیگاندهای تک دندانه‌ای برای تیتراسیونهای

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

کمپلکس‌سنجی ترجیح داده می‌شوند؟

۴-۱۴. معادلات شیمیایی و رابطهٔ ثابتهای تعادل را برای تشکیل مرحله‌ای ترکیبات زیر بنویسید.


*(الف) $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$     *(ج) $Cd(NH_3)_4^{2+}$


(ب) $AlF_6^{3-}$     (د) $Ni(SCN)_3^-$

*۵-۱۴. چگونگی ارتباط ثابتهای تشکیل مرحله‌ای و کلی را توضیح دهید.

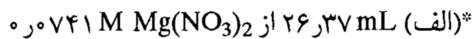
۶-۱۴. یک روش کمپلکس‌سنجی برای تعیین اجزای سازندهٔ منفرد و در یک محلول حاوی $In^{3+}$، $Zn^{2+}$، $Mg^{2+}$ پیشنهاد کنید.

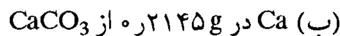
۷-۱۴. چرا اغلب مقدار کمی از $MgY^{2-}$ به گونهٔ آبی که قرار است برای سختی تیتر شود، می‌افزایند؟

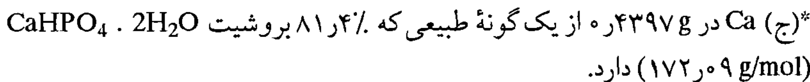
*۸-۱۴. محلولی از EDTA توسط حل‌کردن ۳٫۸۵۳ g از $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ خالص و خشک‌شده در آب کافی جهت تولید ۱٫۰۰۰ L تهیه شد. در صورتی‌که حل‌شده حاوی ۰٫۳٪ رطوبت اضافی باشد، غلظت مولار آن را محاسبه کنید.

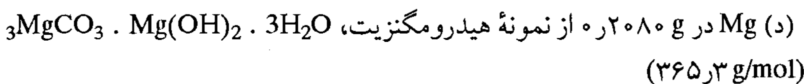
۹-۱۴. محلولی توسط حل‌کردن حدود ۳٫۰ g از $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ در تقریباً ۱ L آب و استانداردکردن در برابر حجمهای ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری از ۰٫۰۰۴۵۱۷ M $Mg^{2+}$ تهیه شد. تیتراسیون به متوسط ۳۲٫۲۲ mL نیاز داشت. غلظت مولار EDTA را محاسبه کنید.

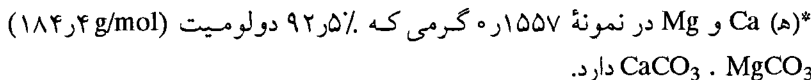
۱۰-۱۴. حجم لازم ۰٫۰۵۰۰ M EDTA برای تیتراسیونهای زیر را محاسبه کنید.


*(الف) ۲۶٫۳۷ mL از ۰٫۰۷۴۱ M $Mg(NO_3)_2$


(ب) Ca در ۰٫۲۱۴۵ g از $CaCO_3$


*(ج) Ca در ۰٫۴۳۹۷ g از یک گونهٔ طبیعی که ۸۱٫۴٪ بروشیت $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (۱۷۲٫۰۹ g/mol) دارد.


(د) Mg در ۰٫۲۰۸۰ g از نمونهٔ هیدرومگنزیت، $3MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 3H_2O$ (۳۶۵٫۳ g/mol)


*(ه) Ca و Mg در نمونهٔ ۰٫۱۵۵۷ گرمی که ۹۲٫۵٪ دولومیت (۱۸۴٫۴ g/mol) $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ دارد.

*۱۱-۱۴. محلولی حاوی ۱٫۶۹۴ mg از $CoSO_4$ (۱۵۵٫۰ g/mol) در میلی‌لیتر است. موارد زیر را محاسبه کنید.

(الف) حجم ۰٫۰۰۸۶۴۰ M EDTA مورد نیاز برای تیتراسیون ۲۵٫۰۰ mL از این محلول را.

(ب) حجم ۰٫۰۰۹۴۵۰ M $Zn^{2+}$ لازم برای تیتراسیون واکنشگر اضافی را بعد از

افزایش ۰۰ر۵۰ mL از ۰۸۶۴۰ر۰ M EDTA به ۰۰ر۲۵ mL از این محلول.
(ج) حجم ۰۸۶۴۰ر۰ M EDTA لازم برای تیتراسیون $Zn^{2+}$ جانشین‌شده توسط $Co^{2+}$ را متعاقب افزایش مقدار اضافی نامعلومی از $ZnY^{2-}$ به ۰۰ر۲۵ mL از محلول $CoSO_4$. واکنش چنین است:



$$Co^{2+} + ZnY^{2-} \longrightarrow CoY^{2-} + Zn^{2+}$$

*۱۴ـ۱۲. Zn در نمونهٔ ۷۵۵۶ر۰ گرمی از گردپا با ۲۷ر۲۱ mL ۱۶۴۵ر۰ M EDTA تیتر شد. درصد Zn در نمونه را محاسبه کنید.

۱۴ـ۱۳. Cr آبکاری روی یک سطح که ۰۰ر۴ × ۰۰ر۳ cm اندازه‌گیری شد، در HCl حل گردید. تا pH مناسب تنظیم و سپس ۰۰ر۱۵ mL از ۱۷۶۸ر۰ M EDTA اضافه شد. واکنشگر اضافی برای تیتراسیون معکوس با ۰۸۱۲۰ر۰ M $Cu^{2+}$ به ۳۰ر۴ mL نیاز داشت. وزن میانگین Cr روی هر سانتیمتر مربع سطح را محاسبه کنید.

*۱۴ـ۱۴. Tl در نمونهٔ ۷۶ر۹ گرمی از مرگ موش به حالت سه‌والانسی اکسید شد و با اضافی نامعلومی از محلول EDTA/Mg مورد عمل قرار گرفت. واکنش:



$$Tl^{3+} + MgY^{2-} \longrightarrow TlY^{-} + Mg^{2+}$$

تیتراسیون $Mg^{2+}$ آزادشده به ۳۴ر۱۳ mL از ۰۳۵۶۰ر۰ M EDTA نیاز داشت. درصد $Tl_2SO_4$(۸ر۵۰۴ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

۱۴ـ۱۵. محلولی از EDTA توسط حل‌کردن تقریباً ۴ g از نمک دی‌سدیم در تقریباً ۱ L آب تهیه شد. یک متوسط ۳۵ر۴۲ میلی‌لیتری از این محلول برای تیتراسیون ۰۰ر۵۰ mL از استانداردی که حاوی ۷۶۸۲ر۰ g از $MgCO_3$ در لیتر بود، لازم شد. تیتراسیون ۰۰ر۲۵ mL از آب‌معدنی در pH = ۱۰ به ۸۱ر۱۸ mL از محلول EDTA نیاز داشت. ۰۰ر۵۰ mL از آب‌معدنی به‌شدت قلیایی شد تا منیزیم به صورت $Mg(OH)_2$ رسوب کند. تیتراسیون با یک شناساگر ویژهٔ کلسیم به ۵۴ر۳۱ mL از محلول EDTA نیاز داشت. موارد زیر را محاسبه کنید:
(الف) مولاریتهٔ محلول EDTA را
(ب) ppm $CaCO_3$ در آب‌معدنی را
(ج) ppm $MgCO_3$ در آب‌معدنی را

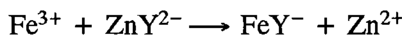
*۱۴ـ۱۶. ۰۰ر۵۰ mL از یک محلول حاوی آهن (II) و آهن (III) هنگامی‌که در pH = ۰ر۲ و در pH = ۰ر۶ تیتر شد، به ترتیب به ۷۳ر۱۳ mL و ۶۲ر۲۹ mL از EDTA ۱۲۰۰ر۰ M نیاز داشت. غلظت مولار را برحسب قسمت در میلیون هر حل‌شده بیان کنید.

۱۴ـ۱۷. یک نمونه اورهٔ ۲۴ ساعتی تا L ۰۰۰ر۲ رقیق شد. بعد از اینکه محلول تا $pH = ۱۰$ بافری شد، mL ۰۰ر۱۰ با mL ۸۱ر۲۶ از ۰۰۳۴۷۴M EDTA ر۰ نیاز داشت. کلسیم در نمونهٔ ۰۰ر۱۰ میلی‌لیتری دیگر به صورت $CaC_2O_4(s)$ رسوب داده شد، مجدداً در اسید حل گردید و با mL۶۳ر۱۱ محلول EDTA تیتر شد. با فرض اینکه ۱۵ تا mg ۳۰۰ منیزیم و ۵۰ تا mg ۴۰۰ کلسیم در روز نرمال است، آیا این نمونه در گستره قرار می‌گیرد؟

*۱۴ـ۱۸. g ۵۰۹ر۱ از آلیاژ Cd/Pb در اسید حل و تا دقیقاً mL ۲۵۰ر۰ در یک بالن حجم‌سنجی رقیق شد. mL ۰۰ر۵۰ از محلول رقیق‌شده با بافر $NH_4^+/NH_3$ به pH ۰ر۱۰ رسانده شد؛ تیتراسیون شامل هر دو کاتیون بـه mL ۸۹ر۲۸ از ۰۶۹۵۰M EDTA ر۰ نیاز داشت. mL ۰۰ر۵۰ دیگر با بافر HCN/NaCN به $pH = ۱۰$ر۰ رسانده شد کـه $Cd^{2+}$ را نیز پوشاند؛ mL ۵۶ر۱۱ از محلول EDTA برای تیترکردن $Pb^{2+}$ نیاز بـود. درصد Pb و Cd در نمونه را محاسبه کنید.

۱۴ـ۱۹. نمونهٔ ۶۰۰۴ر۰ گرمی لولهٔ متراکم‌کنندهٔ Cu/Ni در اسید حل و در بالن حجم‌سنجی تا mL ۰ر۱۰۰ رقیق شد. تیتراسیون هـر دو کـاتیون مـوجود در حـجمهای ۰۰ر۲۵ میلی‌لیتری از این محلول به mL ۸۱ر۴۵ از ۰۵۲۸۵M EDTA ر۰ نیاز داشت. سپس مرکاپتواستیک اسید و آمونیاک اضافه شد؛ تشکیل کمپلکس Cu با اولی به آزادشدن مقدار هم‌ارزی از EDTA منجر شد که به mL ۸۵ر۲۲ از $Mg^{2+}$ ۰۷۲۳۸M ر۰ نیاز داشت. درصد Cu و Ni را در آلیاژ محاسبه کنید.

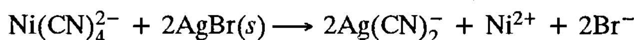
*۱۴ـ۲۰. کالامین که برای معالجهٔ حساسیت پوستی به‌کار می‌رود مخلوطی از اکسیدهای روی و آهن است. نمونهٔ ۰۲۲ر۱ گرمی کالامین خشک در اسید حل و تا mL ۲۵۰ر۰ رقیق شد. پتاسیم فلوئورید به mL ۰۰ر۱۰ از محلول رقیق‌شده اضافه شد تا آهن را بپوشاند؛ بـعد از تنظیم pH، $Zn^{2+}$ mL ۷۱ر۳۸ از ۰۱۲۹۴M EDTA ر۰ را مـصرف کـرد. mL ۰۰ر۵۰ دیگر بعد از بافری‌شدن مناسب با mL ۴۰ر۲ از محلول $ZnY^{2-}$ M ۰۰۲۷۲۷ر۰ تیتر شد.



$$Fe^{3+} + ZnY^{2-} \longrightarrow FeY^{-} + Zn^{2+}$$

درصد ZnO و $Fe_2O_3$ در نمونه را محاسبه کنید.

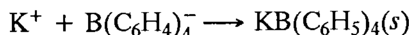
۱۴ـ۲۱. g ۶۵۰ر۳ نمونهٔ حاوی برمات و برمید در آب کافی حل شد تا mL ۲۵۰ر۰ محلول به‌دست دهد. بعد از اسیدی‌کردن نقره نیترات به mL ۰۰ر۲۵ آن اضافه شد تا AgBr را رسوب دهد؛ این رسوب بعد از صاف‌کردن و شستشو در محلول آمونیاکی پتاسیم تتراسیانونیکلات (II) مجدداً حل شد:



$$Ni(CN)_4^{2-} + 2AgBr(s) \longrightarrow 2Ag(CN)_2^{-} + Ni^{2+} + 2Br^{-}$$

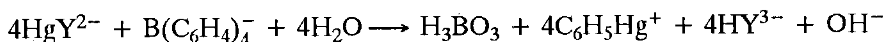
یون نیکل آزادشده به ۲۶٫۷۳ mL از ۰٫۰۲۰۸۹ M EDTA نیاز داشت. برمات موجود در ۱۰٫۰۰ mL قبل از افزایش نقره‌نیترات با آرسنیک (III) کاهیده شد. همان روش تعقیب و یون نیکل آزادشده با ۲۱٫۹۴ mL از محلول EDTA تیتر شد. درصد NaBr و $NaBrO_3$ در نمونه را محاسبه کنید.

*۱۴-۲۲. یون پتاسیم موجود در نمونهٔ ۲۵۰٫۰ mL از آب‌معدنی با سدیم تترافنیل بور رسوب داده شد:



$$K^+ + B(C_6H_4)_4^- \longrightarrow KB(C_6H_5)_4(s)$$

رسوب بعد از صاف‌کردن و شستشو در یک حلال آلی حل شد. مقداری اضافی از کی‌لیت جیوه (II)/EDTA اضافه شد:



$$4HgY^{2-} + B(C_6H_4)_4^- + 4H_2O \longrightarrow H_3BO_3 + 4C_6H_5Hg^+ + 4HY^{3-} + OH^-$$

EDTA آزادشده با ۲۹٫۶۴ mL از $Mg^{2+}$ ۰٫۰۵۵۸۱ M حل شد. غلظت یون پتاسیم را برحسب قسمت در میلیون محاسبه کنید.

۱۴-۲۳. کرومل آلیاژی است که متشکل از نیکل، آهن و کروم. نمونهٔ ۰٫۶۴۷۲ گرمی حل و تا ۲۵۰٫۰ mL رقیق شد، هنگامی‌که ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۵۱۸۲ M EDTA با حجمی مساوی از نمونهٔ رقیق‌شده مخلوط شد، هر سه یون کی‌لیت شدند و تیتراسیون معکوس به ۵٫۱۱ mL از مس (II) ۰٫۰۶۲۴۱ M نیاز داشت. کروم در ۵۰٫۰۰ mL دیگر در اثر افزایش هگزامتیلن‌تترامین پوشانده شد؛ تیتراسیون Fe و Ni به ۳۶٫۲۸ mL از ۰٫۰۵۱۸۲ M EDTA نیاز داشت. آهن و کروم موجود در ۵۰٫۰ mL دیگر با پیروفسفات پوشانده و نیکل با ۲۵٫۹۱ mL از محلول EDTA تیتر شد. درصد نیکل، کروم و آهن را در آلیاژ محاسبه کنید.

*۱۴-۲۴. ۰٫۳۲۸۴ g از برنج (حاوی سرب، روی، مس و قلع) در نیتریک اسید حل شد. $SnO_2 . 4H_2O$ کم محلول با صاف‌کردن جدا و سپس مخلوط محلول زیر صافی و محلولهای شستشو به ۵۰۰٫۰ mL رقیق شد. ۱۰٫۰۰ mL از آن به طور مناسبی بافری شد؛ تیتراسیون سرب و روی و مس در این حجم به ۳۷٫۵۶ mL از EDTA ۰٫۰۰۲۵۰۰ M نیاز داشت. مس در ۲۵٫۰۰ mL با تیوسولفات پوشانده شد؛ سپس سرب و روی با ۲۷٫۶۷ mL از محلول EDTA تیتر شد. از یون سیانید برای پوشاندن مس و روی در ۱۰۰ mL استفاده شد؛ ۱۰٫۸۰ mL از محلول EDTA برای تیتراسیون یون سرب نیاز بود. ترکیب نمونهٔ برنج را تعیین کنید؛ درصد قلع را از تفاوت به دست آورید.

*۱۴-۲۵. ثابت مشروط تشکیل کمپلکس EDTA با $Fe^{2+}$ را در pH (الف) ۶٫۰: (ب) ۸٫۰، (ج) ۱۰٫۰ محاسبه کنید.

۱۴-۲۶. ثابت مشروط تشکیل کمپلکس EDTA با $Ba^{2+}$ در pH (الف) ۷٫۰، (ب) ۹٫۰، (ج)

۰ر۱۱ محاسبه کنید.

*۲۷_۱۴. منحنی تیتراسیون را برای ۰۰ر۵۰ mL از ۰۱۰۰۰ M $Sr^{2+}$ ۰ر۰ با ۰۲۰۰۰ M EDTA ۰ر۰ در محلولی که تا ۰ر۱۱ = pH بافری شده است به دست آورید. مقادیر pSr را بعد از افزایش ۰۰ر۰، ۰۰ر۱۰، ۰۰ر۲۴، ۹۰ر۲۴، ۰۰ر۲۵، ۱۰ر۲۵، ۰۰ر۲۶ و ۰۰ر۳۰ mL تیتران محاسبه کنید.

۲۸_۱۴. منحنی تیتراسیون را برای ۰۰ر۵۰ mL از ۰۱۵۰ M $Fe^{2+}$ ۰ر۰ با ۰۳۰۰ M EDTA ۰ر۰ در محلولی که تا ۰ر۷ = pH بافری شده است به دست آورید. مقادیر pFe را بعد از افزایش ۰۰ر۰، ۰۰ر۱۰، ۰۰ر۲۴، ۹۰ر۲۴، ۰۰ر۲۵، ۱۰ر۲۵، ۰۰ر۲۶ و ۰۰ر۳۰ mL تیتران محاسبه کنید.

## مراجع


1. R. Pribil, *Applied Complexometry.* New York: Pergamon, 1982; A, Ringbom and E. Wanninen, in *Treatise in Analytical Chemistry,* 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 2, Chapter 11. New York: Wiley, 1979.

2. G. Schwarzenbach, *Complexometric Titrations,* p. 8. London: Chapman and Hall, 1957.

3. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry,* 6th ed., pp. 296-301. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

4. C. N. Reilley and R. W. Schmid, *Anal. Chem.*, **1958**, *30*, 947.

5. C. N. Reilley and A. J. Barnard Jr., in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 3-77. New York: McGraw-Hill, 1963.

6. L. Meties, *Handbook of Analytical Chemistry*, pp. 3-101 to 3-165. New York: McGraw-Hill, 1963.

7. C. N. Reilley and A. J. Barnard Jr., in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed,. pp. 3-167 to 3-200. New York: McGraw-Hill, 1963.

8. C. Macca and M. Fiorana, J. *Chem. Educ.,* **1986**, *63*, 121.

9. D. D. Perrin, *Masking and Demasking of Chemical Reactions.* New York: Wiley-Interscience, 1970; and C. N. Reilley and A. J. Barnard Jr., in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 3-208 to 3-225. New York: McGraw-Hill, 1963.

# ۱۵

# مقدمه‌ای بر الکتروشیمی

حال نظر خود را به چند روش تجزیه‌ای که براساس واکنشهای اکسایش/کاهش استوارند معطوف می‌داریم. این روشها که در فصلهای ۱۶ تا ۱۹ تشریح می‌شوند عبارت‌اند از تیترسنجی اکسایش /کاهش، پتانسیل‌سنجی، کولن‌سنجی و الکترو وزن‌سنجی. مبانی الکتروشیمی که برای مورد عمل قراردادن نظریهٔ این روشهای کاری لازم است در این فصل ارائه می‌شود.

## ۱۵ الف. واکنشهای اکسایش / کاهش

واکنش اکسایش /کاهش واکنشی است که در آن الکترونها از یک واکنش‌دهنده به دیگری منتقل می‌شوند. مثال نوعی اکسایش یونهای آهن (II) توسط یونهای سریم (IV) است. واکنش با معادلهٔ زیر تشریح می‌شود

$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+} \quad (۱-۱۵)$$



**واکنشهای اکسایش /کاهش را گاهی واکنشهای اکساکاهشی می‌گویند.**

در اینجا، $Ce^{4+}$ یک الکترون از یون $Fe^{2+}$ می‌گیرد تا یونهای $Ce^{3+}$ و $Fe^{3+}$ را تشکیل دهد. جسمی مانند $Ce^{4+}$ که تمایل زیادی برای الکترونها دارد و لذا الکترون از سایر گونه‌ها می‌گیرد *عامل اکسنده* نامیده می‌شود. *عامل کاهنده* گونه‌ای مانند $Fe^{2+}$ است که به‌سهولت الکترون به گونهٔ دیگری می‌دهد. با توجه به معادلهٔ ۱۵-۱، می‌گوییم که $Fe^{2+}$ توسط $Ce^{4+}$ *اکسید شده است*. به همین طریق $Ce^{4+}$ توسط $Fe^{2+}$ *کاهیده شده است*.

**عامل کاهنده یک دهندهٔ الکترون و عامل اکسنده یک پذیرندهٔ الکترون است.**

هر معادلهٔ اکسایش /کاهش را می‌توان به دو *نیم‌واکنش* تقسیم کرد که به وضوح نشان می‌دهد که کدام گونه الکترون گرفته و کدام گونه الکترون داده است. مثلاً، معادلهٔ ۱۵-۱ مجموع دو نیم‌واکنش زیر است



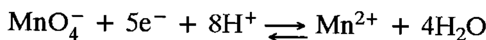
$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad \text{(کاهش } Ce^{4+}\text{)}$$



$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^- \qquad \text{(اکسایش } Fe^{2+}\text{)}$$

**مهم است بدانیم با اینکه می‌توان به‌سهولت یک معادله برای نیم واکنشی که در آن الکترون مصرف یا تولید می‌شود نوشت، ولی نمی‌توان یک نیم واکنش مجزا به‌طور تجربی مشاهده کرد، زیرا همیشه باید یک نیم‌واکنش دوم موجود باشد که به‌عنوان منبعی برای تولید یا مصرف الکترون عمل کند، یعنی یک نیم‌واکنش تک مفهومی نظری دارد.**

قواعد برای موازنه‌کردن نیم واکنشها همان قواعد برای سایر انواع واکنشها هستند. به عبارت دیگر، تعداد اتمهای هر عنصر و همچنین بار خالص در هر یک از دو طرف معادله باید یکسان باشد. لذا، برای اکسایش $Fe^{2+}$ با $MnO_4^-$، نیم‌واکنشها عبارت‌اند از



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$



$$5Fe^{2+} \rightleftharpoons 5Fe^{3+} + 5e^-$$

در نیم‌واکنش اول، بار خالص در سمت چپ ۲+ = (۸ + ۵ − ۱ −) است که با بار خالص در سمت راست یکی است. همچنین توجه کنید که نیم‌واکنش دوم را در ۵ ضرب کرده‌ایم تا تعداد الکترونهای داده شده توسط $Fe^{2+}$ با تعداد الکترونهای گرفته شده توسط $MnO_4^-$ برابر شود. بنابراین معادلهٔ یونی خالص موازنه شده برای واکنش کل با افزایش دونیم واکنش به دست می‌آید.



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

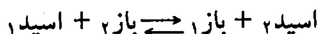
## ۱۵ الف ـ ۱. مقایسه واکنشهای اکسایش /کاهش با واکنشهای اسید / باز

واکنشهای اکسایش /کاهش را می‌توان از یک جهت مشابهٔ مفهوم برونشتد ـ لاری از واکنشهای اسید / باز دانست (بخش ۳ الف ـ ۲). هر دو نوع واکنش شامل انتقال یک یا چند ذرهٔ باردار از یک دهنده به یک پذیرنده است؛ ذرات باردار در واکنش اکسایش /کاهش الکترونها و در واکنش

خنثی‌شدن پروتونها هستند. زمانی که یک اسید پروتون از دست می‌دهد، باز مزدوجی می‌شود

---

**به یاد آورید که در مفهوم برونشتد / لاری، یک واکنش اسید /باز با معادلهٔ زیر توصیف می‌شود**



---

که قادر است یک پروتون بپذیرد. به همین طریق، زمانی که یک عامل کاهنده یک الکترون از دست می‌دهد به صورت عامل اکسنده‌ای درمی‌آید که می‌تواند یک الکترون بپذیرد. این محصول را می‌توان یک اکسندهٔ مزدوج نامید (به‌ندرت استفاده می‌شود). لذا می‌توان یک معادلهٔ کلی برای یک واکنش اکساکاهشی به صورت زیر نوشت



در اینجا، $B_{ox}$ شکل اکسیدهٔ گونهٔ B الکترونها را از $A_{red}$ می‌پذیرد تا کاهندهٔ جدید $B_{red}$ را تشکیل دهد. همزمان کاهندهٔ $A_{red}$ الکترون از دست می‌دهد تا به صورت عامل اکسندهٔ $A_{ox}$ درآید. در صورتی که از اطلاعات شیمیایی بدانیم که تعادل در این معادله کاملاً در طرف راست قرار می‌گیرد، می‌توان گفت که $B_{ox}$ در مقایسه با $A_{ox}$ الکترون‌پذیر بهتری (اکسندهٔ قویتری) است. مضافاً $A_{red}$ در مقایسه با $B_{red}$ الکترون ده مؤثرتری (کاهندهٔ بهتری) است.

### مثال ۱۵ـ۱

واکنشهای زیر به طوری که نوشته شده‌اند به طرف راست پیش می‌روند

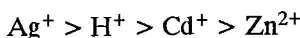






چه نتایجی را می‌توان در مورد قدرت $H^+$، $Ag^+$، $Cd^{2+}$ و $Zn^{2+}$ به عنوان الکترون‌پذیر (یا عامل اکسنده) گرفت؟

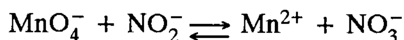
واکنش دوم مشخص می‌کند که $Ag^+$ در مقایسه با $H^+$ الکترون‌پذیر بهتری است؛ واکنش اول نشان می‌دهد که $H^+$ در مقایسه با $Cd^{2+}$ الکترون‌پذیر بهتری است. در نهایت معادلهٔ سوم نشان می‌دهد که $Cd^{2+}$ در مقایسه با $Zn^{2+}$ الکترون‌پذیر مؤثرتری است. لذا ترتیب قدرت اکسندگی چنین است



**نکتهٔ ۱۵-۱**

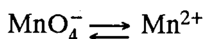
**موازنه‌کردن معادلات اکساکاهشی**

برای درک تمام مفاهیم ذکر شده در این فصل، باید بدانیم چگونه واکنشهای اکسایش /کاهش را موازنه کنیم. در این نکته، متذکر می‌شویم که این فرایند چگونه کار می‌کند. برای تمرین، اجازه دهید واکنش زیر را بعد از افزایش $H^+$، $OH^-$ یا $H_2O$ لازم، کامل و موازنه کنیم



$$MnO_4^- + NO_2^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + NO_3^-$$

ابتدا دو نیم‌واکنش درگیر را می‌نویسیم و موازنه می‌کنیم. برای $MnO_4^-$ می‌نویسیم



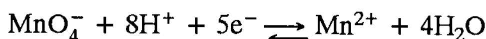
$$MnO_4^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$$

برای مصرف‌کردن ۴ اکسیژن در سمت چپ معادله، $8H^+$ اضافه می‌کنیم که $4H_2O$ در سمت راست معادله به دست می‌دهد:



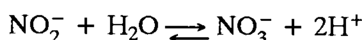
$$MnO_4^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

برای موازنهٔ بار به ۵ الکترون در سمت چپ معادله نیاز داریم. لذا،



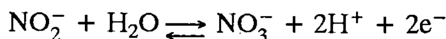
$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

برای نیم‌واکنش دیگر، یک $H_2O$ به سمت چپ معادله می‌افزاییم تا اکسیژن مورد نیاز را تأمین کند



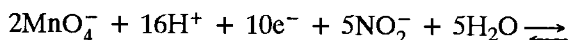
$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+$$

سپس دو الکترون به سمت راست اضافه می‌کنیم تا بار موازنه شود.



$$NO_2^- + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 2H^+ + 2e^-$$

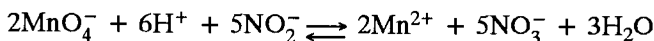
قبل از ترکیب این دو معادله، باید اولی را در ۲ و دومی را در ۵ ضرب کنیم تا تعداد الکترونهای داده شده گرفته شده یکسان شود. سپس دو معادله را جمع می‌کنیم و خواهیم داشت





$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e^- + 5NO_2^- + 5H_2O \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5NO_3^- + 10H^+ + 10e^-$$

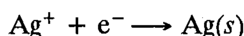
که به معادلهٔ موازنه شده زیر ساده می‌شود



$$2MnO_4^- + 6H^+ + 5NO_2^- \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 5NO_3^- + 3H_2O$$

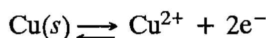
## ۱۵ الف ـ ۲. واکنشهای اکسایش / کاهش در سلولهای الکتروشیمیایی

بسیاری از واکنشهای اکسایش /کاهش را می‌توان به یکی از دو طریقی که از نظر فیزیکی کاملاً متفاوت‌اند انجام داد. در یک طریق، واکنش با تماس مستقیم بین اکسنده و کاهنده در یک ظرف مناسب انجام می‌شود. در دومی، واکنش در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌شود که در آن واکنش‌دهنده‌ها با یکدیگر تماس مستقیم پیدا نمی‌کنند. مثالی از فرایند اول شامل فروبردن سیم مسی در یک محلول حاوی نقره‌نیترات است. در اینجا، یونهای نقره به سطح فلز مهاجرت می‌کنند و کاهیده می‌شوند:



$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

همزمان کمیت هم‌ارزی از مس اکسید می‌شود:



$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$

از ضرب‌کردن نیم‌واکنش نقره در دو و جمع‌کردن دو نیم‌واکنش، یک معادلهٔ یونی خالص برای فرایند کل به‌دست می‌آید.



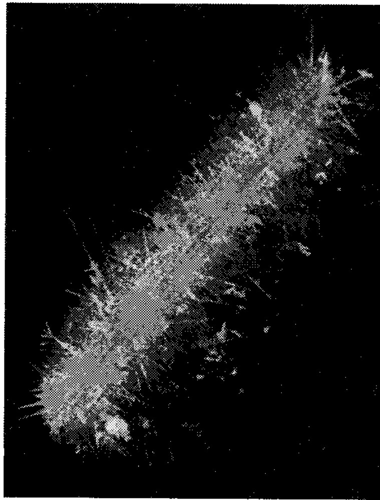
$$2Ag^+ + Cu(s) \rightleftharpoons 2Ag(s) + Cu^{2+} \qquad (۱۵\text{-}۲)$$

---

**برای نمایش جالب این واکنش، قطعه‌ای از مس در محلولی از نقره‌نیترات فرو برید. نتیجه رسوب‌کردن نقره روی مس در شکل یک «درخت نقره» است. شکل ۱۵ـ۱ و صفحهٔ رنگی ۱۳ را ببینید.**

---

یک جنبهٔ منحصر به فرد واکنشهای اکسایش /کاهش این است که انتقال الکترونها و لذا یک واکنش نتیجهٔ یکسان را می‌توان اغلب در یک *سلول الکتروشیمیایی* که در آن عامل اکسنده و عامل کاهنده از نظر فیزیکی از یکدیگر جدا هستند، انجام داد. شکل ۱۵ـ۲ الف چنین آرایشی را نمایش می‌دهد. توجه کنید که یک *پل نمکی* واکنش‌دهنده‌ها را جدا می‌کند ولی تماس الکتریکی بین دو نیمهٔ سلول را حفظ می‌کند. پل لازم است تا از واکنش مستقیم $Ag^+$ با فلز مس جلوگیری کند. یک رسانای فلزی خارجی دو فلز را متصل می‌سازد. در این سلول، مس فلزی اکسید و یونهای نقره کاهیده می‌شوند و الکترونها از درون مدار خارجی به الکترود نقره جریان می‌یابند. ولت‌سنج اختلاف پتانسیل بین دو فلز را در هر لحظه اندازه می‌گیرد و معیاری از تمایل واکنش برای پیشرفت به طرف تعادل است. همچنان که واکنش انجام می‌شود، این تمایل و لذا پتانسیل به طور پیوسته کم می‌شود و با رسیدن واکنش کل به حالت تعادل، به صفر می‌رسد. هنگامی که ولتاژ به صفر برسد، غلظت یونهای Cu(II) و Ag(I) مقادیری را خواهند



**شکل ۱۵ـ۱.** عکس یک «درخت نقره»

---

**پلهای نمکی به‌طور وسیعی در الکتروشیمی به‌کار می‌روند تا از مخلوط‌شدن محتوای دو محلول الکترولیت سازندهٔ سلول الکتروشیمیایی جلوگیری کنند. معمولاً دو انتهای پل به صفحات شیشه‌ای متخلخل یا وسایل دیگری مجهز است تا از سیفون‌شدن مایع از یک قسمت سلول به قسمت دیگر جلوگیری کنند.**

**رابطهٔ ثابت تعادل برای واکنش نشان داده‌شده در معادلهٔ ۱۵ـ۱ به‌صورت زیر است**

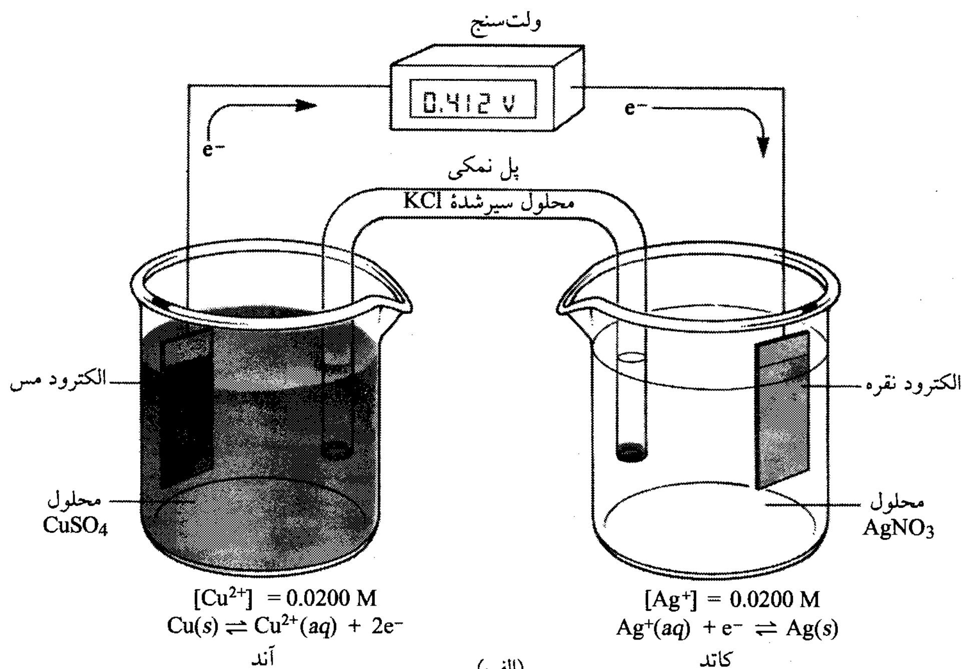
$$K_{eq} = \frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^{+}]^2} = ۴٫۱۴ \times ۱۰^{۱۵} \qquad (۱۵\text{-}۳)$$

**این رابطه بدون توجه به اینکه واکنش به‌طور مستقیم بین واکنش‌دهنده‌ها یا در یک سلول الکتروشیمیایی انجام شود، اعمال‌پذیر است.**

**در تعادل، دو نیم‌واکنش در یک سلول ادامه می‌یابند ولی سرعت آنها مساوی است.**

---

داشت که از رابطهٔ ثابت تعادل نشان داده‌شده در معادله ۱۵ـ۳ پیروی کنند. در این نقطه، هیچ جریان خالص از الکترونها انجام نخواهد شد. شایان توجه است که *واکنش کل و موقعیت تعادلی آن به طور کامل مستقل از طریقی است که واکنش انجام می‌شود*، خواه با تماس مستقیم در یک محلول خواه با اثر غیرمستقیم در یک سلول الکتروشیمیایی.




(الف)

−
+
$e^-$
ولت‌سنج
−0.450 V
$e^-$
$e^-$
$e^-$
پل نمکی
الکترود مس
الکترود نقره
محلول
$CuSO_4$
محلول
$AgNO_3$
$[Cu^{2+}] = 0.0200$ M
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$
کاتد
$[Ag^+] = 0.0200$ M
$Ag(s) \rightleftharpoons Ag^+(aq) + e^-$
آند

(ب)

**شکل ۱۵ـ۲.** سلول گالوانی؛ (ب) سلول الکترولیتی

## ۱۵ب . سلول الکتروشیمیایی

تعادلهای اکسایش /کاهش به‌سهولت با اندازه‌گیری پتانسیل سلولهای الکتروشیمیایی که در آنها دو نیم‌واکنش سازندهٔ تعادل، دو شرکت‌کننده‌اند مطالعه می‌شوند. به این دلیل، برخی از مشخصات سلولها را باید بررسی کنیم.

سلول الکتروشیمیایی متشکل از دو رسانا به نام *الکترودهاست* که هر یک از آنها در یک محلول الکترولیت فرو رفته است. در اکثر سلولهای مورد نظر ما، محلول اطراف دو الکترود متفاوت‌اند و برای جلوگیری از تماس مستقیم بین واکنش‌دهنده‌ها، باید از یکدیگر جدا شوند. متداولترین راه برای جلوگیری از اختلاط، استفاده از یک پل نمکی بین دو محلول است که در شکل ۱۵-۲ نشان داده شده است. سپس رسانش الکتریسیته از یک محلول الکترولیت به دیگری با مهاجرت یونهای پتاسیم در پل در یک جهت و یونهای کلرید در جهت دیگر انجام می‌شود. مع‌ذالک، تماس مستقیمی بین فلز مس و یونهای نقره وجود ندارد.

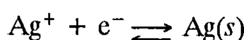
---

**الکترودها در برخی از سلولها در یک الکترولیت مشترک قرار دارند؛ این سلولها را *سلولهای بدون اتصال مایع* می‌نامند. برای مثالی از این گونه سلولها، شکل ۱۶-۲ و مثال ۱۶-۴ را ببینید.**

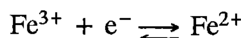
---

### ۱۵ب ـ ۱. کاتد و آند

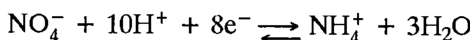
*کاتد* در یک سلول الکتروشیمیایی الکترودی است که در آن یک واکنش کاهش صورت می‌گیرد. *آند* الکترودی است که در آن یک اکسایش انجام می‌شود. مثالهایی از واکنشهای کاتدی نوعی عبارت‌اند از:



$$Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$$



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$



$$NO_4^- + 10H^+ + 8e^- \rightleftharpoons NH_4^+ + 3H_2O$$

این واکنشها را می‌توان با اعمال پتانسیلی مناسب به یک الکترود بی‌اثر مانند پلاتین انجام داد. به واکنش سوم توجه کنید که نشان می‌دهد آنیونها می‌توانند به کاتد مهاجرت کنند و کاهیده شوند.

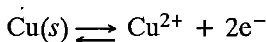
---

**کاتد الکترودی است که در آن کاهش صورت می‌گیرد. آند الکترودی است که در آن اکسایش رخ می‌دهد.**

**واکنش $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ هنگامی در کاتد رخ می‌دهد که محلول حاوی گونه‌ای نباشد که آسانتر کاهیده شود.**

---

واکنشهای آندی نوعی عبارت‌اند از:



$$Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$$



$$2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2(g) + 2e^-$$



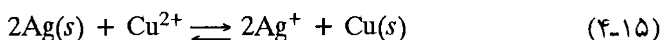
$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

واکنش اول به یک آند مسی نیاز دارد، ولی دو واکنش دیگر را می‌توان در سطح یک الکترود پلاتین بی‌اثر انجام داد.

## ۱۵ ب ـ ۲. انواع سلولهای الکتروشیمیایی

سلولهای الکتروشیمیایی گالوانی یا الکترولیتی هستند. سلولهای *گالوانی* یا *ولتایی* انرژی الکتریکی ذخیره می‌کنند. واکنشهای در دو الکترود در این‌گونه سلولها تمایل دارند تا به طور خودبه‌خودی پیش روند و جریانی از الکترونها از آند به کاتد از طریق یک رسانای خارجی تولید کنند. سلول نشان داده‌شده در شکل ۱۵ـ۲ الف یک سلول گالوانی است که هنگام حرکت الکترونها از درون مدار خارجی از آند مس به کاتد نقره، پتانسیلی حدود ۰ر۴۱۲ V تولید می‌کند.

در مقابل یک *سلول الکترولیتی* به یک منبع خارجی انرژی الکتریکی برای عمل نیاز دارد. سلولی که هم‌اکنون بررسی کردیم می‌تواند با متصل‌کردن پایانهٔ مثبت یک باتری دارای پتانسیلی تاحدی بزرگتر از ۰ر۴۱۲ V به الکترود نقره و پایانهٔ منفی به الکترود مس به طور الکترولیتی عمل کند. در اینجا، جهت جریان و همچنین واکنشهای در الکترودها معکوس می‌شوند (شکل ۱۵ـ۲ ب را ببینید). در این حال اکسایش در الکترود نقره و کاهش در الکترود مس انجام می‌شود. یعنی



$$2Ag(s) + Cu^{2+} \rightleftharpoons 2Ag^+ + Cu(s) \qquad (۱۵\text{-}۴)$$




آلنساندرو ولتا (۱۷۴۵ تا ۱۸۲۷)، فیزیکدان ایتالیایی مخترع اولین باتری به نام انبارهٔ ولتایی بود. این باتری متشکل از صفحات یک در میان مسی و روی جداشده با صفحاتی از مقوای خیس‌شده با محلول نمک بود. برای ارج‌نهادن به سهم او در علم الکتریسیته، واحد اختلاف پتانسیل، ولت، ولتا نامیده می‌شود.

سلول در شکل ۱۵ـ۲ مثالی از یک سلول برگشت‌پذیر که در آن جهت واکنش الکتروشیمیایی در اثر تغییر در جهت جریان الکترونها برعکس می‌شود. در سلول برگشت*ناپذیر*، تغییر جهت جریان باعث نیم‌واکنشهای کاملاً متفاوتی می‌شود که در یک یا هر دو الکترود انجام می‌شوند.

---

**نیم‌واکنش $Fe^{2+}$ ممکن است تا حدی غیرمعمول به نظر آید، زیرا یک کاتیون به‌جای یک آنیون به الکترود مهاجرت می‌کند و یک الکترون از دست می‌دهد. به طوری که خواهیم دید، اکسایش یک کاتیون در آند یا کاهش یک آنیون در کاتد غیرمتداول نیست.**

**واکنش $2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ هنگامی در آند انجام می‌شود که محلول حاوی گونه‌ای نباشد که آسانتر اکسید شود.**

**سلولهای گالوانی انرژی الکتریکی ذخیره می‌کنند؛ سلولهای الکترولیتی الکتریسیته مصرف می‌نمایند.**

---

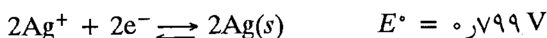
## ۱۵ ب ـ ۳. نمودار شمایی سلولها

شیمیدان اغلب یک نمادگذاری استاندارد برای تشریح سلولهای الکتروشیمیایی به‌کار می‌برد. مثلاً سلول در شکل ۱۵ـ۲ الف به صورت زیر تشریح می‌شود



$$Cu\,|\,Cu^{2+}\ (0.0200\ M)\,||\,Ag^{+}\ (0.0200\ M)\,|\,Ag \qquad (۱۵\text{-}۵)$$

*طبق قرارداد*، آند همیشه در طرف چپ این نمودارها نوشته می‌شود. یک خط عمودی تک، یک مرز فازی یا سطح مشترکی را نشان می‌دهد که در آن پتانسیلی به وجود می‌آید. مثلاً، اولین خط عمودی در این نمودار نشان می‌دهد که پتانسیلی در مرز فازی بین آند مس و محلول مس سولفات ظاهر می‌شود. خط عمودی دوگانه نشانگر دو مرز فازی است، یک مرز در هر انتهای پل نمکی. یک *پتانسیل اتصال مایعی* در هر یک از این سطوح مشترک ظاهر می‌شود. این پتانسیل از تفاوت در سرعتهایی ناشی می‌شود که در آنها یونهای در محفظه‌های سلول و پل نمکی در عرض سطح مشترک مهاجرت می‌کنند. پتانسیل اتصال مایعی می‌تواند به بزرگی چندصدم یک‌ولت مانع شود، ولی پتانسیلهای اتصال در دو انتهای پل نمکی یکدیگر را حذف می‌کنند. لذا اثر نهایی روی پتانسیل کل چند میلی‌ولت یا کمتر است. برای اکثر اهداف، از سهم پتانسیلهای اتصال مایعی در پتانسیل کل سلول صرفنظر می‌کنیم.



$$2Ag^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) \qquad E^\circ = ۰٫۷۹۹\,V$$

نوآرایی معادلهٔ ۱۶ـ۸ می‌دهد

$$E^\circ_{Ag^+} - E^\circ_{Cu^{2+}} = \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\log\frac{۱}{[Ag^+]^2} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\log\frac{۱}{[Cu^{2+}]}$$
$$= \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\log\frac{۱}{[Ag^+]^2} + \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\log\frac{[Cu^{2+}]}{۱}$$

بنابر این، در نهایت

$$\frac{۲\,(E^\circ_{Ag^+} - E^\circ_{Cu^{2+}})}{۰٫۰۵۹۲} = \log\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \log K_{eq} \qquad (۹\text{ـ}۱۶)$$

عبارتهای غلظت در معادلهٔ ۱۶ـ۹ *غلظتهای تعادلی‌اند*. بنابراین نسبت $[Cu^{2+}]/[Ag^+]^2$ در عبارت *لگاریتمی ثابت تعادل واکنش است*.

### مثال ۱۶ـ۵

ثابت تعادل واکنش نشان داده‌شده در معادلهٔ ۱۶ـ۴ را محاسبه کنید.

جایگزینی مقادیر عددی در معادلهٔ ۱۶ـ۹ می‌دهد

$$\log K_{eq} = \log\frac{[Cu^{2+}]}{[Ag^+]^2} = \frac{۲\,(۰٫۷۹۹ - ۰٫۳۳۷)}{۰٫۰۵۹۲} = ۱۵٫۶۱$$

$$K_{eq} = \text{antilog}\ ۱۵٫۶۱ = ۴٫۱ \times ۱۰^{۱۵}$$

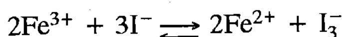
---

**برای انجام عملیات محاسبات مشابهٔ محاسبات نشان داده شده در مثال ۱۶ـ۵، باید قانون گردکردن برای آنتی‌لگاریتم داده شده در صفحه ۱۱۰ را به‌کار برید.**

---

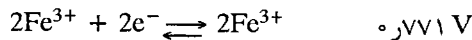
### مثال ۱۶ـ۶

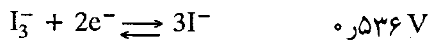
ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید



$$2Fe^{3+} + 3I^- \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + I_3^-$$

در پیوست ۴ مشاهده می‌کنیم که




نیم‌واکنش اول را در ۲ ضرب کرده‌ایم تا تعداد مولهای $Fe^{3+}$ و $Fe^{2+}$ با تعداد مولهای این یونها در معادلهٔ موازنه‌شده کل برابر شود. معادلهٔ نرنست را برای $Fe^{3+}$ مبتنی بر نیم‌واکنش برای انتقال دو الکترون می‌نویسیم. یعنی

$$E_{Fe^{3+}} = E^{\circ}_{Fe^{3+}} - \frac{\text{۰٫۰۵۹۲}}{\text{۲}} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2}$$

و

$$E_{I_3^-} = E^{\circ}_{I_3^-} - \frac{\text{۰٫۰۵۹۲}}{\text{۲}} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

در تعادل، دو پتانسیل الکترود برابرند و

$$E_{Fe^{3+}} = E_{I_3^-}$$

$$E^{\circ}_{Fe^{3+}} - \frac{\text{۰٫۰۵۹۲}}{\text{۲}} \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} = E^{\circ}_{I_3^-} - \frac{\text{۰٫۰۵۹۲}}{\text{۲}} \log \frac{[I^-]^3}{[I_3^-]}$$

این معادله به صورت زیر نوآرایی می‌شود

$$\frac{\text{۲}\,(E^{\circ}_{Fe^{3+}} - E^{\circ}_{I_3^-})}{\text{۰٫۰۵۹۲}} = \log \frac{[Fe^{2+}]^2}{[Fe^{3+}]^2} + \log \frac{[I_3^-]}{[I^-]^3}$$

توجه کنید که علامت عبارت لگاریتمی دوم را با معکوس‌کردن کسر تغییر داده‌ایم. نوآرایی مجدد می‌دهد

$$\log \frac{[Fe^{2+}]^2\,[I_3^-]}{[Fe^{3+}]^2\,[I^-]^3} = \frac{\text{۲}\,(E^{\circ}_{Fe^{3+}} - E^{\circ}_{I_3^-})}{\text{۰٫۰۵۹۲}}$$

مع‌ذالک، به یاد آورید که عبارتهای غلظت، ***غلظتهای تعادلی‌اند*** و

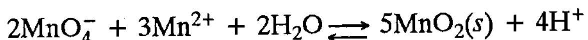
$$\log K_{eq} = \frac{\text{۲}\,(E^{\circ}_{Fe^{3+}} - E^{\circ}_{I_3^-})}{\text{۰٫۰۵۹۲}} = \frac{\text{۲}\,(\text{۰٫۷۷۱} - \text{۰٫۵۳۶})}{\text{۰٫۰۵۹۲}} = \text{۷٫۹۳۹}$$

$$K_{eq} = \text{antilog } \text{۷٫۹۴} = \text{۸٫۷} \times \text{۱۰}^{\text{۷}}$$

جواب را تا دو رقم گرد کرده‌ایم، زیرا $\log K_{eq}$ حاوی تنها ۲ رقم بامعنی است (دو رقم در طرف راست ممیز).

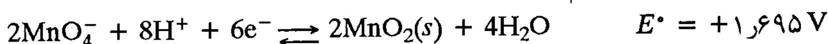
**مثال ۱۶ـ۷**

ثابت تعادل واکنش زیر را محاسبه کنید

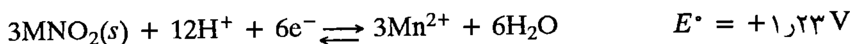


$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons 5MnO_2(s) + 4H^+$$

در پیوست ۴ مشاهده می‌کنیم که



$$2MnO_4^- + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2MnO_2(s) + 4H_2O \qquad E^\circ = +۱٫۶۹۵\,V$$



$$3MNO_2(s) + 12H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 3Mn^{2+} + 6H_2O \qquad E^\circ = +۱٫۲۳\,V$$

مجدداً هر دو معادله را در اعداد صحیح ضرب می‌کنیم تا تعداد الکترونها برابر شود. هنگامی‌که این سیستم در تعادل است،

$$E_{MnO_4^-} = E_{MnO_2}$$

$$۱٫۶۹۵ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۶}\log\frac{۱}{[MnO_4^-]^2\,[H^+]^8} = ۱٫۲۳ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۶}\log\frac{[Mn^{2+}]^3}{[H^+]^{12}}$$

با معکوس‌کردن عبارت لگاریتمی در سمت راست و نوآرایی خواهیم داشت

$$\frac{۶\,(۱٫۶۹۵ - ۱٫۲۳)}{۰٫۰۵۹۲} = \log\frac{[H^+]^{12}}{[MnO_4^-]^2\,[Mn^{2+}]^3\,[H^+]^8}$$

$$۴۷٫۱ = \log\frac{[H^+]^4}{[MnO_4^-]^2\,[Mn^{2+}]^3} = \log K_{eq}$$

$$K_{eq} = \text{antilog}\ ۴۷٫۱ = ۱\times ۱۰^{۴۷}$$

توجه کنیدکه نتیجهٔ نهایی تنهایک رقم بامعنی دارد.

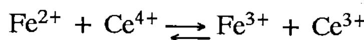
## ۱۶ ج. منحنی تیتراسیون اکساکاهشی

از آنجاکه اکثر شناساگرهای اکساکاهشی به تغییرت در پتانسیل الکترود جواب می‌دهند، محور عمودی در منحنی تیتراسیون اکسایش /کاهش معمولاً به جای تابع ـ p که برای منحنی تیتراسیون رسوبی، تشکیل کمپلکس و خنثی‌شدن به‌کار می‌رود، برحسب پتانسیل الکترود است. در فصل ۱۵ مشاهده کردیم که رابطه‌ای لگاریتمی بین پتانسیل الکترود و غلظت آنالیت یا

تیتران وجود دارد. در نتیجه، منحنی تیتراسیون اکساکاهشی از نظر ظاهر مشابهٔ منحنی سایر انواع تیتراسیونهاست.

## ۱۶ ج ـ ۱. پتانسیل الکترود طی تیتراسیون اکساکاهشی

مجدداً تیتراسیون اکساکاهشی آهن (II) با محلول استانداردی از سریم (IV) را درنظر می‌گیریم. تیتراسیون با معادلهٔ زیر تشریح می‌شود



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

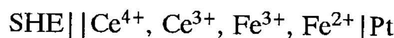
این واکنش سریع برگشت‌پذیر است، به طوری که سیستم در هر زمانی طی تیتراسیون در تعادل است. در نتیجه، پتانسیل الکترود برای دو نیم‌واکنش همیشه برابر است. (معادلهٔ ۱۶ـ۷)؛ یعنی

$$E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} = E_{\text{سیستم}}$$

که در آن $E_{\text{سیستم}}$ را برای *پتانسیل* سیستم به‌کار برده‌ایم. در صورتی‌که یک شناساگر اکساکاهشی به محلول بیفزاییم، نسبت غلظت شکلهای اکسیده و کاهیده آن باید طوری تنظیم شود که پتانسیل الکترود برای شناساگر، $E_{In}$، نیز با پتانسیل سیستم برابر شود؛ بنابراین، با استفاده از معادلهٔ ۱۶ـ۷، می‌توان نوشت

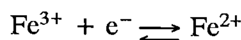
$$E_{In} = E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} = E_{\text{سیستم}}$$

پتانسیل الکترود سیستم را می‌توان از داده‌های پتانسیل استاندارد محاسبه کرد. برای تیتراسیون تحت بررسی، مخلوط تیتراسیون را به‌صورت قسمتی از سلول فرضی زیر درنظر می‌گیریم

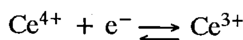


$$SHE || Ce^{4+}, Ce^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+} | Pt$$

که در آن SHE نماد الکترود هیدروژن استاندارد است. پتانسیل الکترود پلاتین نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد توسط تمایل آهن (III) و سریم (IV) برای پذیرفتن الکترون تعیین می‌شود؛ به عبارت دیگر، تمایل نیم‌واکنشهای زیر جهت انجام، پتانسیل الکترود پلاتین را تعیین می‌کنند:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$



$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$$

نسبت غلظت شکلهای اکسیده و کاهیدهٔ دوگونه در تعادل چنان است که جاذبهٔ آنها برای الکترون

(و لذا پتانسیل الکترود آنها) برابر است. توجه کنید که این نسبت غلظتها طی تیتراسیون به طور پیوسته تغییر می‌کند و $E_{\text{سیستم}}$ نیز باید چنین باشد. نقاط پایانی از تغییرات مشخصه‌ای در $E_{\text{سیستم}}$ طی تیتراسیون روی می‌دهند، تعیین می‌شود.

از آنجا که $E_{Ce^{4+}} = E_{Fe^{3+}} = E_{\text{سیستم}}$، داده‌های منحنی تیتراسیون را می‌توان با اعمال معادلهٔ نرنست برای هر یک از نیم‌واکنشهای سریم (IV) یا آهن (III) به دست آورد. مع‌ذالک، مشاهده می‌شود که بسته به مرحلهٔ تیتراسیون، استفاده از یکی از این دو نیم‌واکنش ساده‌تر است. مثلاً، محاسبهٔ پتانسیل آهن (III) در ناحیهٔ قبل از نقطهٔ هم‌ارزی آسانتر است، زیرا در اینجا غلظت گونه‌های آهن (II) و آهن (III) قابل توجه و تقریباً برابر غلظتهای تجزیه‌ای آنها می‌باشند. در مقابل، غلظت سریم (IV) که قبل از نقطهٔ هم‌ارزی به علت مقدار اضافی زیاد آهن (II) ناچیز است، در این مرحله تنها می‌تواند با محاسبهٔ مبتنی بر ثابت تعادل واکنش به دست آید. بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، غلظت تجزیه‌ای سریم (IV) و سریم (III) مستقیماً از داده‌های حجم‌سنجی محاسبه می‌شوند، در حالی‌که غلظت آهن (II) چنین نیست. لذا در این ناحیه، استفاده از پتانسیل الکترود سریم (IV) آسانتر است. پتانسیل نقطهٔ هم‌ارزی با روش نشان داده‌شده در بخش بعدی به دست می‌آید.

---

**اکثر نقاط پایانی در تیتراسیونهای اکسایش /کاهش براساس تغییرات سریعی که $E_{\text{سیستم}}$ در، یا نزدیک هم‌ارزی شیمیایی رخ می‌دهند، استوارند.**

**قبل از نقطهٔ هم‌ارزی، محاسبات $E_{\text{سیستم}}$ با سهولت بیشتری با استفاده از معادلهٔ نرنست برای آنالیت انجام می‌شود. بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، معادلهٔ نرنست برای واکنشگر به کار می‌رود.**

---

## پتانسیل نقطهٔ هم‌ارزی

در نقطهٔ هم‌ارزی، غلظت سریم (IV) و آهن (II) بسیار کوچک است و نمی‌تواند از استوکیومتری واکنش به دست آید. خوشبختانه، پتانسیل نقطهٔ هم‌ارزی را می‌توان از نسبت غلظتهای دو گونهٔ واکنش‌دهنده و دو گونهٔ محصول در هم‌ارزی شیمیایی محاسبه کرد.

در نقطهٔ هم‌ارزی در تیتراسون آهن (II) با سریم (IV)، پتانسیل $E_{eq\,\text{سیستم}}$ با هر دو معادلهٔ زیر داده می‌شود.

$$E_{eq} = E^{\circ}_{Ce^{4+}} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۱} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

و

$$E_{eq} = E^{\circ}_{Fe^{3+}} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۱} \log \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]}$$

جمع‌کردن این دو معادله می‌دهد

$$2E_{eq} = E^{\circ}_{Ce^{4+}} E^{\circ}_{Fe^{3+}} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۱} \log \frac{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]}{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]} \qquad (۱۰\text{-}۱۶)$$

تعریف نقطهٔ هم‌ارزی مستلزم این است که

$$[Fe^{3+}] = [Ce^{3+}]$$

$$[Fe^{2+}] = [Ce^{4+}]$$

---

**کسر غلظت در معادلهٔ ۱۶ـ۱۰ نسبت معمولی غلظت محصولات و غلظت واکنش‌دهنده‌هایی که در رابطهٔ ثابت تعادل ظاهر می‌شوند، نیست.**

---

در صورتی‌که این تساویها را در معادلهٔ ۱۶ـ۱۰ جایگزین کنیم، خارج‌قسمت غلظت واحد و عبارت لگاریتمی صفر می‌شود:

$$۲E_{eq} = E^{\circ}_{Ce^{4+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+}} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۱} \log \frac{[Ce^{3+}][Ce^{4+}]}{[Ce^{4+}][Ce^{3+}]} = E^{\circ}_{Ce^{4+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+}} \qquad (۱۱\text{-}۱۶)$$

$$E_{eq} = \frac{E^{\circ}_{Ce^{4+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+}}}{2}$$

مثال ۱۶ـ۸ چگونگی به دست آوردن پتانسیل نقطهٔ هم‌ارزی برای یک واکنش پیچیده‌تر را به نمایش می‌گذارد.

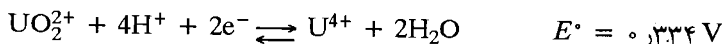
### مثال ۱۶ـ۸

رابطه‌ای برای پتانسیل نقطهٔ هم‌ارزی تیتراسیون $۰٫۰۵۰۰\ M\ UO_2^{2+}$ با $۰٫۱۰۰۰\ M\ Ce^{4+}$ به دست آورید. فرض کنید که هر دو محلول نسبت به $۰٫۱\ M\ H_2SO_4$ است.

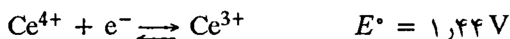


$$U^{4+} + 2Ce^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

در پیوست ۴ داریم



$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^{\circ} = ۰٫۳۳۴\ V$$



$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^\circ = ۱٫۴۴\,V$$

در اینجا، پتانسیل فرمال $Ce^{4+}$ در M ۱٫۰ از $H_2SO_4$ را به‌کار می‌بریم.
مانند محاسبهٔ نقطهٔ هم‌ارزی آهن (II) / سریم (IV) می‌توان نوشت

$$E_{eq} = E^\circ_{UO_2^{2+}} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

$$E_{eq} = E^\circ_{Ce^{4+}} - ۰٫۰۵۹۲ \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]}$$

برای ترکیب عبارتهای لگاریتمی، باید معادلهٔ اول را در ۲ ضرب کنیم

$$۲E_{eq} = ۲E^\circ_{UO_2^{2+}} - ۰٫۰۵۹۲ \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4}$$

از جمع‌کردن این معادله با معادله قبلی، خواهیم داشت

$$۳E_{eq} = ۲E^\circ_{UO_2^{2+}} + E_{Ce^{4+}} - ۰٫۰۵۹۲ \log \frac{[U^{4+}][Ce^{3+}]}{[UO_2^{2+}][Ce^{4+}][H^+]^4}$$

ولی در هم‌ارزی

$$[U^{4+}] = [Ce^{4+}] / ۲$$

و

$$[UO_2^{2+}] = [Ce^{3+}] / ۲$$

جایگزینی این معادلات و نوآرایی، می‌دهد

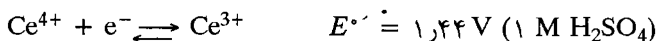
$$E_{eq} = \frac{۲E^\circ_{UO_2^{2+}} + E^{\circ\prime}_{Ce^{4+}}}{۳} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۳} \log \frac{۲\,\cancel{[Ce^{4+}]}\cancel{[Ce^{3+}]}}{۲\,\cancel{[Ce^{3+}]}\cancel{[Ce^{4+}]}[H^+]^4}$$

$$= \frac{۲E^\circ_{UO_2^{2+}} + E^{\circ\prime}_{Ce^{4+}}}{۳} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۳} \log \frac{۱}{[H^+]^4}$$

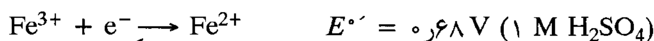
مشاهده می‌کنیم که پتانسیل نقطهٔ هم‌ارزی در این تیتراسیون به pH وابسته است.

## ۱۶ ج ـ ۲. رسم منحنی تیتراسیون

ابتدا تیتراسیون $۵۰٫۰۰\ mL$ از $۰٫۰۵۰۰\ M\ Fe^{2+}$ را با $۰٫۱۰۰۰\ M\ Ce^{4+}$ در محیطی که همیشه نسبت به $۱٫۰\ M\ H_2SO_4$ است درنظر می‌گیریم. داده‌های پتانسیل فرمال برای هر دو فرایند نیم‌سلول در پیوست ۴ موجود است و برای این محاسبات به‌کار برده می‌شوند. یعنی



$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{\circ\prime} = ۱٫۴۴\ V\ (۱\ M\ H_2SO_4)$$



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \qquad E^{\circ\prime} = ۰٫۶۸\ V\ (۱\ M\ H_2SO_4)$$

### پتانسیل آغازی

محلول در آغاز حاوی هیچ گونه‌ای از سریم نیست. به احتمال زیاد، مقدار کوچک نامعلومی از $Fe^{3+}$ در اثر اکسایش $Fe^{2+}$ با هوا موجود است. به هر حال، اطلاعات کافی برای محاسبهٔ پتانسیل آغازی موجود نیست.

---

**چرا نمی‌توان پتانسیل سیستم را قبل از افزایش تیتران محاسبه کرد؟**

**به یاد داشته باشید: معادلهٔ این واکنش به‌صورت زیر است**



$$Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + Ce^{3+}$$

---

### پتانسیل بعد از افزایش $۵٫۰۰\ mL$ از سریم (IV)

با اولین افزایش اکسنده، محلول غلظت قابل توجه و به‌سهولت محاسبه‌پذیری از $Fe^{3+}$، $Fe^{2+}$ و $Ce^{3+}$ دارد؛ غلظت $Ce^{4+}$ بسیار ناچیز است. بنابراین، آسانتر است غلظت دو گونهٔ آهن را برای محاسبهٔ پتانسیل الکترود به‌کار بریم.

غلظت تعادلی Fe(III) برابر با تفاوت بین غلظت تجزیه‌ای و غلظت تعادلی Ce(IV) واکنش نکرده است.

$$[Fe^{3+}] = \frac{۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰}{۵۰٫۰۰ + ۵٫۰۰} - [Ce^{4+}] = \frac{۰٫۵۰۰}{۵۵٫۰۰} - [Ce^{4+}]$$

به همین نحو، غلظت $Fe^{2+}$ با مولاریتهٔ آن به اضافهٔ غلظت تعادلی $[Ce^{4+}]$ واکنش نکرده داده می‌شود

$$[Fe^{2+}] = \frac{۵۰٫۰۰ \times ۰٫۰۵۰۰ - ۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰۰}{۵۵٫۰۰} + [Ce^{4+}] = \frac{۲٫۰۰}{۵۵٫۰۰} + [Ce^{4+}]$$

به طور کلی، واکنشهای اکساکاهشی به‌کار رفته در تیترسنجی به‌حد کافی کامل‌اند به نحوی که غلظت تعادلی یکی ازگونه‌ها (در این حالت $[Ce^{4+}]$) نسبت به سایر گونه‌های موجود در محلول بسیار کوچک است. لذا، دو معادلهٔ بالا را می‌توان به صورت زیر ساده کرد.

$$[Fe^{3+}] \cong \frac{۰٫۵۰۰}{۵۵٫۰۰} \quad و \quad [Fe^{2+}] \cong \frac{۲٫۰۰}{۵۵٫۰۰}$$

جایگزینی برای $[Fe^{2+}]$ و $[Fe^{3+}]$ در معادلهٔ نرنست می‌دهد

$$E_{سیستم} = +۰٫۶۸ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۱} \log \frac{۲٫۰۰ / \cancel{۵۵٫۰۰}}{۰٫۵۰۰ / \cancel{۵۵٫۰۰}} = ۰٫۶۴\,V$$

توجه کنید که حجمهای در مخرج و صورت حذف می‌شوند که نشان می‌دهد پتانسیل مستقل از رقّت است. این عدم وابستگی ادامه دارد. تا اینکه محلول به‌حدی رقیق شود که دو فرض انجام‌شده در محاسبه نامعتبر شوند.

مجدداً متذکر می‌شویم که استفاده از معادلهٔ نرنست برای سیستم Ce(IV)/Ce(III)، مقدار یکسانی برای $E_{سیستم}$ به‌دست می‌دهد، ولی برای انجام این امر به محاسبهٔ $[Ce^{4+}]$ از ثابت تعادل واکنش نیاز خواهیم داشت.

پتانسیلهای اضافی مورد نیاز برای رسم منحنی تیتراسیون قبل از نقطهٔ هم‌ارزی را به‌همین نحو محاسبه می‌کنیم. چنین داده‌هایی در جدول ۱۶ـ۱ آمده است. ممکن است بخواهید یک یا چند مقدار را مورد تأیید قرار دهید.

### پتانسیل نقطهٔ هم‌ارزی

جایگزینی دو پتانسیل فرمال در معادلهٔ ۱۶ـ۱۱ می‌دهد.

$$E_{eq} = \frac{E^{\circ}_{Ce^{4+}} + E^{\circ}_{Fe^{3+}}}{۲} = \frac{۱٫۴۴ + ۰٫۶۸}{۲} = ۱٫۰۶\,V$$

### پتانسیل بعد از افزایش ۲۵٫۱۰ mL از سریم (IV)

محاسبهٔ غلظت مولار Ce(III)، Ce(IV)، Fe(III) در این نقطه بسیار ساده است ولی محاسبهٔ غلظت Fe(II) ساده نیست. بنابر این، محاسبهٔ $E_{سیستم}$ مبتنی بر نیم‌واکنش سریم آسانتر است. غلظت دو گونهٔ یون سریم عبارت است از

$$[Ce^{3+}] = \frac{۲۵٫۰۰ \times ۰٫۱۰۰}{۷۵٫۱۰} - [Fe^{2+}] \cong \frac{۲٫۵۰۰}{۷۵٫۱۰}$$

جدول ۱۶-۱ پتانسیل الکترود در مقابل SHE در تیتراسیون با $Ce^{4+}$ M ۱۰۰۰ر۰

| حجم واکنشگر mL | | پتانسیل، V در مقابل SHE: mL ۰۰ر۵۰ از $Fe^{2+}$ M ۰۵۰۰۰ر۰ | پتانسیل، V در مقابل SHE: mL ۰۰ر۵۰ از *$U^{4+}$ M ۰۲۵۰۰ر۰ |
|---|---|---|---|
| ۰۰ر۵ | | ۶۴ر۰ | ۳۱۶ر۰ |
| ۰۰ر۱۵ | | ۶۹ر۰ | ۳۳۹ر۰ |
| ۰۰ر۲۰ | | ۷۲ر۰ | ۳۵۲ر۰ |
| ۰۰ر۲۴ | | ۷۶ر۰ | ۳۷۵ر۰ |
| ۹۰ر۲۴ | | ۸۲ر۰ | ۴۰۵ر۰ |
| ۰۰ر۲۵ | → نقطهٔ هم‌ارزی ← | ۰۶ر۱ | ۷۰۳ر۰ |
| ۱۰ر۲۵ | | ۳۰ر۱ | ۳۰ر۱ |
| ۰۰ر۲۶ | | ۳۶ر۱ | ۳۶ر۱ |
| ۰۰ر۳۰ | | ۴۰ر۱ | ۴۰ر۱ |

* غلظت $H_2SO_4$ طوری است که طی آزمایش ۰ر۱ = $[H^+]$.

$$[Ce^{4+}] = \frac{۲۵ر۱۰ \times ۰ر۱۰۰۰ - ۵۰ر۰۰ \times ۰ر۰۵۰۰}{۷۵ر۱۰} + [Fe^{2+}] \cong \frac{۰ر۰۱۰}{۷۵ر۱۰}$$

در اینجا، غلظت آهن (II) نسبت به غلظت تجزیه‌ای دو گونهٔ سریم ناچیز است. جایگزینی در معادلهٔ نرنست برای زوج سریم می‌دهد

$$E = +۱ر۴۴ - \frac{۰ر۰۵۹۲}{۱} \log \frac{[Ce^{3+}]}{[Ce^{4+}]} = +۱ر۴۴ - \frac{۰ر۰۵۹۲}{۱} \log \frac{۲ر۵۰۰ / \cancel{۷۵ر۱۰}}{۰ر۰۱۰ / \cancel{۷۵ر۱۰}}$$

$$= +۱ر۳۰ \text{ V}$$

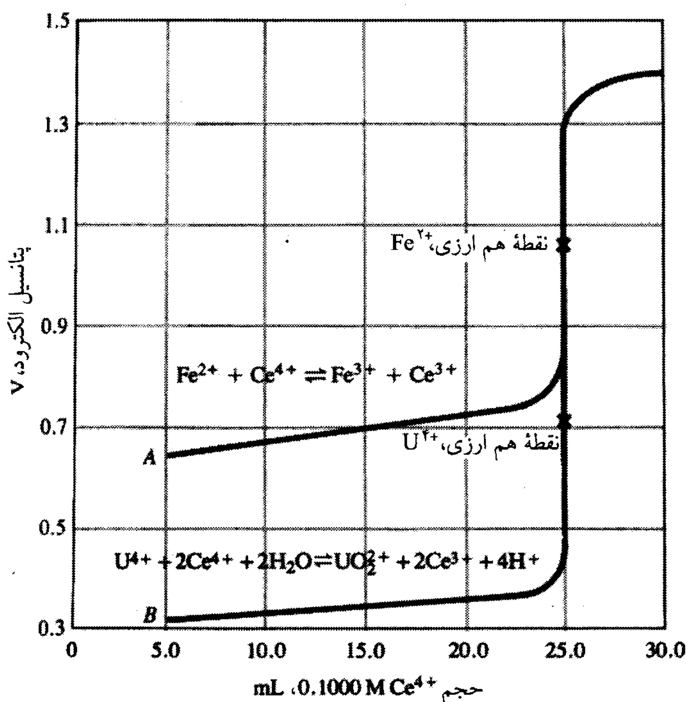
پتانسیلهای بعد از نقطهٔ هم‌ارزی اضافی در جدول ۱۶-۱ به همین نحو به دست آمده‌اند.

---

**برعکس سایر منحنیهای تیتراسیونی که تاکنون با آنها برخورد کرده‌ایم، منحنیهای تیتراسیون اکسایش /کاهش بجز برای محلولهای خیلی رقیق، *مستقل* از غلظت‌اند.**

---

منحنی تیتراسیون آهن (II) با سریم (IV) به صورت $A$ در شکل ۱۶-۳ ظاهر می‌شود. این منحنی خیلی شبیه منحنیهایی است که در تیتراسیونهای خنثی‌شدن، رسوبی و تشکیل کمپلکس با آنها سر و کار داشتیم و نقطهٔ هم‌ارزی با تغییر سریعی در تابع عرضها علامت داده می‌شد. از




**شکل ۱۶ـ۳.** منحنی تیتراسیون برای تیتراسیون $Ce^{4+}$، M ۱۰۰۰ر۰ $A$: تیتراسیون mL ۰۰ر۵۰ از $Fe^{2+}$، M ۵۰۰۰ر۰ $B$: تیتراسیون mL ۰۰ر۵۰ از $U^{4+}$، M ۲۵۰۰ر۰

آنجا که پتانسیل الکترود سیستم مستقل از غلظت است، تیتراسیون شامل آهن (II)، M ۰۵۰۰ر۰ و سریم (IV) M ۱۰۰۰ر۰ یک منحنی به دست می‌دهد که برای تمام مقاصد عملی مشابهٔ منحنی است که اکنون به دست آوردیم.

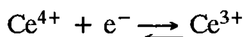
### مثال ۱۶ـ۹

منحنی تیتراسیون واکنش mL ۰۰ر۵۰ از $U^{4+}$، M ۲۵۰۰ر۰ با $Ce^{4+}$، M ۱۰۰۰ر۰ را به دست آورید. محلول طی تیتراسیون نسبت به $H_2SO_4$، M ۰ر۱ است (برای سهولت، فرض کنید که $[H^+]$ این محلول نیز حدود M ۰ر۱ است).

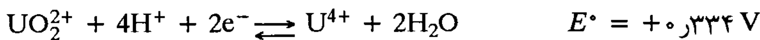


$$U^{4+} + 2H_2O + 2Ce^{4+} \rightleftharpoons UO_2^{2} + 2Ce^{3+} + 4H^+$$

و در پیوست ۴ داریم



$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^\circ = +۱٫۴۴\,V$$



$$UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O \qquad E^\circ = +\text{۰ر۳۳۴}\ V$$

### پتانسیل بعد از افزایش $\text{۵۰ر۰۰}$ mL از $Ce^{4+}$

$$\text{مقدار اولیهٔ } U^{4+} = \text{۵۰ر۰۰}\ mL\ U^{4+} \times \text{۰ر۰۲۵۰۰}\ \frac{mmol\ U^{4+}}{mL\ U^{4+}}$$

$$= \text{۱ر۲۵۰}\ mmol\ U^{4+}$$

$$\text{مقدار } Ce^{4+} \text{ افزوده شده} = \text{۵ر۰۰}\ mL\ Ce^{4+} \times \text{۰ر۱۰۰۰}\ \frac{mmol\ Ce^{4+}}{mL\ Ce^{4+}}$$

$$= \text{۰ر۵۰۰۰}\ mmol\ Ce^{4+}$$

$$\text{مقدار } UO_2^{2+} \text{ تشکیل شده} = \text{۰ر۵۰۰۰}\ mmol\ Ce^{4+} \times \frac{\text{۱}\ mmol\ UO_2^{2+}}{\text{۲}\ mmol\ Ce^{4+}}$$

$$= \text{۰ر۲۵۰۰}\ mmol\ UO_2^{2+}$$

$$\text{مقدار } U^{4+} \text{ باقیمانده} = \text{۱ر۲۵۰}\ mmol\ U^{4+} - \text{۰ر۲۵۰۰}\ mmol\ UO_2^{2+}$$

$$= \times \frac{\text{۱}\ mmol\ U^{4+}}{mmol\ UO_2^{2+}} = \text{۱ر۰۰۰}\ mmol\ U^{4+}$$

$$\text{حجم کل محلول} = (\text{۵۰ر۰۰} + \text{۵ر۰۰})\ mL = \text{۵۵ر۰۰}\ mL$$

با استفاده از معادلهٔ نرنست برای $UO_2^{2+}$، داریم

$$E = \text{۰ر۳۳۴} - \frac{\text{۰ر۰۵۹۲}}{\text{۲}} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}][H^+]^4} = \text{۰ر۳۳۴} - \frac{\text{۰ر۰۵۹۲}}{\text{۲}} \log \frac{[U^{4+}]}{[UO_2^{2+}](\text{۱ر۰۰})^4}$$

جایگزینی غلظت دو گونهٔ اورانیم می‌دهد

$$E = \text{۰ر۳۳۴} - \frac{\text{۰ر۰۵۹۲}}{\text{۲}} \log \frac{\text{۱ر۰۰۰}\ mmol\ U^{4+} / \cancel{\text{۵۵ر۰۰}\ mL}}{\text{۰ر۲۵۰۰}\ mmol\ UO_2^{2+} / \cancel{\text{۵۵ر۰۰}\ mL}} = \text{۰ر۳۱۶}\ V$$

سایر داده‌های قبل از نقطهٔ هم‌ارزی محاسبه‌شده بدین طریق، در جدول ۱۶ـ۱ داده شده است.

**پتانسیل نقطهٔ هم‌ارزی**

با دنبال‌کردن روش کار نشان داده شده در مثال ۱۶ـ۸، داریم

$$E_{eq} = \frac{(۲E^{\circ}_{UO_2^{2+}} + E^{\circ\prime}_{Ce^{4+}})}{۳} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۳}\log\frac{۱}{[H^+]^4}$$

جایگزینی می‌دهد

$$E_{eq} = \frac{۲ \times ۰٫۳۳۴ + ۱٫۴۴}{۳} + \frac{۰٫۰۵۹۲}{۳}\log\frac{۱}{(۱٫۰۰)^۴} = ۰٫۷۸۲\ V$$

**پتانسیل بعد از افزایش $۲۵٫۱۰\ mL$ از $Ce^{4+}$**

$$\text{مقدار اولیهٔ } U^{4+} = ۵۰٫۰۰\ mL\ U^{4+} \times ۰٫۰۲۵۰۰\ \frac{mmol\ U^{4+}}{mL\ U^{4+}}$$
$$= ۱٫۲۵۰\ mmol\ U^{4+}$$

$$\text{مقدار } Ce^{4+} \text{ اضافه شده} = ۲۵٫۱۰\ mL\ Ce^{4+} \times ۰٫۱۰۰۰\ \frac{mmol\ Ce^{4+}}{mL\ Ce^{4+}}$$
$$= ۲٫۵۱۰\ mmol\ Ce^{4+}$$

$$\text{مقدار } Ce^{3+} \text{ تشکیل شده} = ۱٫۲۵۰\ mmol\ U^{4+} \times \frac{۲\ mmol\ Ce^{3+}}{mmol\ U^{4+}}$$
$$= ۲٫۵۰۰\ mmol\ Ce^{3+}$$

$$\text{مقدار } Ce^{4+} \text{ باقیمانده} = ۲٫۵۱۰\ mmol\ C^{4+} - ۲٫۵۰۰\ mmol\ Ce^{3+}$$

$$= \times \frac{۱\ mmol\ Ce^{4+}}{mmol\ Ce^{3+}} = ۰٫۰۱۰\ mmol\ Ce^{4+}$$

$$\text{حجم محلول} = ۷۵٫۱۰\ mL$$

$$[Ce^{3+}] = ۲٫۵۰۰\ mmol\ Ce^{3+} / ۷۵٫۱۰\ mL$$

$$[Ce^{4+}] = ۰٫۰۱۰\ mmol\ Ce^{4+} / ۷۵٫۱۰\ mL$$

جایگزینی در رابطهٔ برای پتانسیل فرمال می‌دهد

$$E = ۱٫۴۴ - ۰٫۰۵۹۲\log\frac{۲٫۵۰۰ / \cancel{۷۵٫۱۰}}{۰٫۰۱۰ / \cancel{۷۵٫۱۰}} = ۱٫۳۰\ V$$

جدول ۱۶ـ۱ حاوی سایر داده‌های نقاط بعد از نقطهٔ هم‌ارزی به دست آمده بدین طریق است.

داده‌های در ستون سوم جدول ۱۶ـ۱ به صورت منحنی $B$ در شکل ۱۶ـ۱ رسم شده است. دو منحنی در شکل برای حجمهای بزرگتر از ۲۵٫۱۰ mL، یکسان به نظر می‌رسند، زیرا غلظت دو گونهٔ سریم در این ناحیه برابرند. همچنین قابل توجه است که منحنی برای آهن (II) حول نقطهٔ هم‌ارزی متقارن است، در حالی که برای اورانیم (IV) متقارن نیست. به طور کلی منحنی متقارن تنها هنگامی به دست می‌آید که آنالیت و تیتران با نسبت مولی ۱:۱ واکنش دهند.

---

**منحنیهای تیتراسیونهای اکساکاهشی هنگامی متقارن‌اند که واکنش‌دهنده‌ها با نسبت ۱ به ۱ ترکیب شوند. در غیر این صورت نامتقارن‌اند.**

---

## ۱۶ ج ـ ۳. اثر متغیرهای سیستم بر منحنی تیتراسیون

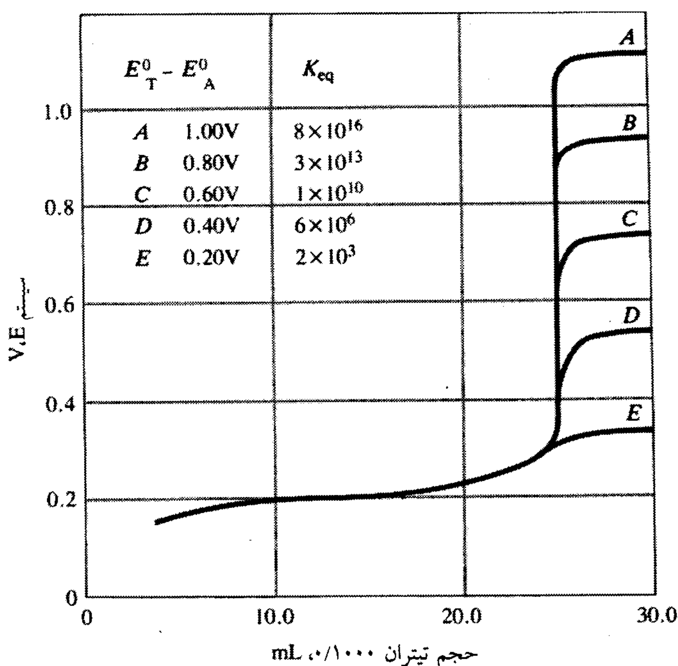
در فصلهای قبل آثار غلظت واکنش‌دهنده‌ها و کامل‌شدن واکنش بر منحنیهای تیتراسیون را بررسی کردیم. در اینجا آثار این متغیرها را بر منحنیهای تیتراسیون اکسایش /کاهش بحث می‌کنیم.

### غلظت واکنش دهنده

به طوری که در بالا دیدیم، $E_{\text{سیستم}}$ برای تیتراسیون اکسایش /کاهش معمولاً مستقل از رقّت است. در نتیجه، منحنی تیتراسیون برای تیتراسیونهای اکسایش /کاهش معمولاً مستقل از غلظت آنالیت و واکنشگر است. این عدم وابستگی برخلاف چیزی است که در سایر انواع منحنیهای تیتراسیونی که با آنها سر و کار داشتیم، مشاهده شد.

### کامل‌شدن واکنش

تغییر در $E_{\text{سیستم}}$ در ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی یک تیتراسیون اکسایش /کاهش با کاملترشدن واکنش، بزرگتر می‌شود. این اثر با دو منحنی در شکل ۱۶ـ۳ نشان داده شده است. ثابت تعادل برای واکنش سریم (IV) با آهن (II)، برابر $۷ \times ۱۰^{۱۲}$، در حالی‌که برای U(IV) برابر $۲ \times ۱۰^{۳۷}$ است. اثر کامل‌بودن واکنش باز هم در شکل ۱۶ـ۴ به نمایش گذاشته شده است که منحنیهای تیتراسیون یک واکنش‌دهندهٔ فرضی را با پتانسیل الکترود استانداردی برابر ۰٫۲۰ V با چند اکسندهٔ فرضی با پتانسیلهای استاندارد درگسترهٔ ۰٫۴۰ تا ۱٫۲۰ V نشان می‌دهد؛ ثابتهای تعادل مربوط بین حدود $۲ \times ۱۰^{۳}$ و $۸ \times ۱۰^{۱۶}$ قرار می‌گیرند. واضح است که بزرگترین تغییر در پتانسیل مربوط به واکنشی است که کاملترین است.




**شکل ۱۶-۴.** اثر پتانسیل الکترود تیتران بر کامل‌شدن واکنش. پتانسیل الکترود استاندارد برای آنالیت ($E^\circ_A$) برابر V ۲۰۰ر۰ است؛ شروع با منحنی *A*، پتانسیلهای الکترود استاندارد برای تیتران ($E^\circ_T$) به‌ترتیب ۲۰ر۱، ۰۰ر۱، ۸۰ر۰، ۶۰ر۰ و V ۴۰ر۰ است. هم آنالیت و هم تیتران متحمل تغییر تک‌الکترونی می‌شوند.

از این لحاظ، منحنیهای تیتراسیون اکسایش /کاهش مشابهٔ منحنیهای تیتراسیون شامل سایر انواع واکنشهاست.

## ۱۶ ج ـ ۴. شناساگر برای تیتراسیون اکسایش /کاهش

دو نوع شناساگر شیمیایی در تیتراسیونهای اکسایش /کاهش به‌کار برده می‌شوند. *شناساگر ویژه* با یکی از شرکت‌کنندگان در تیتراسیون واکنش می‌دهد تا رنگی تولید کند. از طرف دیگر، *شناساگر اکسایش /کاهش* به جای ظاهرشدن یا ناپدیدشدن یک گونهٔ خاص طی پیشرفت واکنش، به پتانسیل سیستم جواب می‌دهد.

### شناساگر ویژه

شاید معروفترین شناساگر ویژه برای یک تیتراسیون اکسایش /کاهش نشاسته باشد که یک کمپلکس آبی تند با یُد تشکیل می‌دهد. ظاهرشدن یا ناپدیدشدن این کمپلکس به عنوان یک

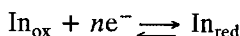
شناساگر برای تیتراسیونهایی عمل می‌کند که در آنها ید واکنش‌دهنده یا محصول است.

یون تیوسیانات به عنوان یک شناساگر ویژه در تیتراسیونها عمل می‌کند که در آنها یون Fe(III) یک شرکت‌کننده است. مثلاً، ناپدیدشدن رنگ قرمز کمپلکس تیوسیانات / آهن (III) نقطهٔ پایانی تیتراسیون آهن (III) با تیتان (III) استاندارد را علامت می‌دهد.

## شناساگر اکسایش /کاهش

شناساگر اکسایش /کاهش به تغییرات در پتانسیل الکترود یک سیستم جواب می‌دهد. این گونه شناساگر در مقایسه با شناساگر ویژه، کاربردپذیری بیشتری دارد.

نیم‌واکنش شناساگر اکسایش /کاهش نوعی را می‌توان به صورت زیر نوشت



$$\mathrm{In_{ox}} + ne^- \rightleftharpoons \mathrm{In_{red}}$$

در صورتی‌که واکنش شناساگر برگشت‌ناپذیر باشد، می‌توان نوشت

$$E = E^\circ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{n} \log \frac{[\mathrm{In_{red}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \qquad (۱۲\text{-}۱۶)$$

نوعاً، تغییر رنگ از شکل اکسیدهٔ شناساگر به شکل کاهیده به تغییری در نسبت غلظت آنها از حدود

$$\frac{[\mathrm{In_{red}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \leq \frac{۱}{۱۰}$$

تا

$$\frac{[\mathrm{In_{red}}]}{[\mathrm{In_{ox}}]} \geq \frac{۱۰}{۱}$$

نیاز دارد. لذا، تغییر رنگ یک شناساگر اکسایش /کاهش به یک تغییر حدود ۱۰۰ برابری در نسبت غلظت دو شکل نیاز دارد. تغییر پتانسیل مربوط به این تبدیل را می‌توان با جایگزینی این مقادیر مرزی در معادلهٔ ۱۶-۱۲ مشخص ساخت که می‌دهد،

$$E = E^\circ \pm \frac{۰٫۰۵۹۲}{n} \qquad (۱۳\text{-}۱۶)$$

---

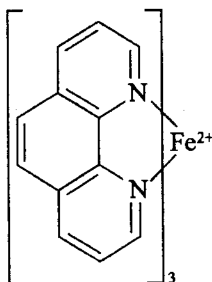
**درکاهش بسیاری از شناساگرها پروتون درگیر است. برای این گونه شناساگرها، گسترهٔ تبدیل به pH نیز وابسته است.**

---

**نکتهٔ ۱۶-۱**

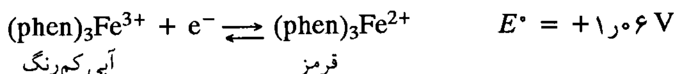
**شناساگر اکساکاهشی نوعی**

دسته‌ای از ترکیبات آلی به‌نام ۱، ۱۰-فنانترولینها (یا ارتوفنانترولینها) کمپلکسهای پایداری با آهن (II) و برخی از یونهای دیگر تشکیل می‌دهند. ترکیب مادر یک زوج اتم نیتروژن واقع در چنان موضعی دارد که هر اتم می‌تواند یک پیوند کووالانسی با یون آهن (II) تشکیل دهد. سه مولکول ۱، ۱۰-فنانترولین با یک یون آهن ترکیب می‌شوند و کمپلکسی با ساختار زیر به دست می‌آید.




این کمپلکس که گاهی «فرویین» نامیده می‌شود، برای سهولت به صورت $(Phen)_3Fe^{2+}$ فرمولبندی می‌شود.

آهن کمپلکس‌شده در فرویین متحمل واکنش اکسایش /کاهش برگشت‌پذیری می‌شود که می‌توان آن را به‌صورت زیر نوشت



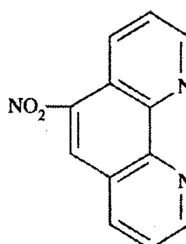
$$(phen)_3Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons (phen)_3Fe^{2+} \qquad E^\circ = +۱٫۰۶\,V$$

آبی کم‌رنگ      قرمز

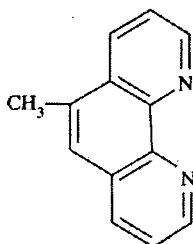
در عمل، رنگ شکل اکسیده به حدی کم‌رنگ است که آشکار نمی‌شود و تغییر رنگ مربوط به این کاهش از تقریباً بی‌رنگ به قرمز است. به علت تفاوت در شدت رنگ، نقطهٔ پایانی معمولاً هنگامی مشخص می‌شود که تنها حدود ٪۱۰ شناساگر به شکل آهن (II) است. لذا پتانسیل تبدیل تقریباً ۱٫۱۱ V+ در سولفوریک اسید ۱ M است.

در بین تمام شناساگرهای اکسایش /کاهش فرویین نزدیکترین شناساگر به حالت ایده‌آل است. این جسم به‌سرعت واکنش می‌دهد و برگشت‌پذیر است، تغییر رنگ آن تیز است و محلولهای آن به‌سهولت تهیه می‌شوند و پایدارند. برعکس بسیاری از شناساگرها، شکل اکسیدهٔ فرویین نسبت به عوامل اکسنده به طور قابل توجهی بی‌اثر است. محلولهای فرویین در دماهای بالای $60\,^\circ C$ تجزیه می‌شوند.

تعدادی از فنانترولینهای استخلافی برای خواص شناساگری آنها بررسی و برخی به عنوان ترکیب مادر مفید تشخیص داده شده‌اند. در بین اینها، مشتقات ۵-نیترو و ۵-متیل با پتانسیل تبدیل به ترتیب ۱٫۲۵ V+ و ۱٫۰۲ V قابل توجه‌اند.



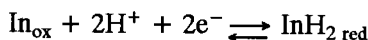
۵ـنیترو ـ۱، ۱۰ـفنانترولین



۵ـمتیل ـ۱، ۱۰ـفنانترولین

برای اینکه یک شناساگر نوعی متحمل تغییر رنگ مفید می‌شود، تیتران باید باعث یک تغییر ۱۱۸ر۰/$n$ ولتی در پتانسیل سیستم گردد. برای بسیاری از شناساگرها ۲ = $n$ و لذا یک تغییر ۰۵۹ر۰ ولتی کافی است.

**تکلیف: معادله‌ای برای اثر pH بر گسترهٔ تغییر رنگ شناساگری به دست آورید که برای آن نیم‌واکنش چنین است**



$$In_{ox} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons InH_{2\,red}$$

پتانسیلی که تقریباً در آن تغییر رنگ روی می‌دهد به پتانسیل استاندارد سیستم شناساگر خاص بستگی دارد. شناساگرهای نشان داده شده در جدول ۱۶ـ۲ پتانسیلهای تبدیلی دارند که در گسترهٔ از V ۲۵ر۱ تا حدود V ۳ر۰ + قرار دارند. با مراجعهٔ مجدد به شکل ۱۶ـ۳، می‌بینیم که تمام شناساگرها بجز اولی و آخری، تغییر رنگ رضایت‌بخشی برای تیتراسیونهای شامل تیتران A در اختیار می‌گذارند. در مقابل، استفاده از واکنشگر D تنها هنگامی موفقیت‌آمیز است که تتراسولفونات ایندیگو (یا شناساگری با گسترهٔ تغییر رنگ مشابه) به‌کار رود.

نقاط پایانی بسیاری از تیتراسیونهای اکسایش /کاهش را نیز می‌توان به‌سهولت با قراردادن محلول آنالیت به صورت قسمتی از سلول زیر مشاهده کرد



Pt| محلول آنالیت || الکترود مرجع

از ترسیم پتانسیل این سلول به عنوان تابعی از حجم تیتران، منحنیهای مشابهٔ منحنیهای شکلهای ۱۶ـ۳ و ۱۶ـ۴ به دست می‌آید و نقاط پایانی را می‌توان به طور نموداری ارزیابی کرد. تیتراسیونهای پتانسیومتری در بخش ۱۸ ز بحث می‌شوند.

**الکترودهای مرجع در بخش ۱۸ ب بحث شده‌اند.**

جدول ۱۶ـ۲ شناساگرهای اکسایش /کاهش برگزیده*

| شناساگر | رنگ: اکسیده | رنگ: کاهیده | پتانسیل تغییر رنگ، V | شرایط |
|---|---|---|---|---|
| کمپلکس ۵ـنیترو ـ۱،۱۰ـ فنانترولین آهن (II) | آبی کم‌رنگ | بنفش ـقرمز | +۱٫۲۵ | ۱ M $H_2SO_4$ |
| ۲،′۳ـدی‌فنیل‌آمین دی‌کربوکسیلیک اسید | بنفش ـآبی | بی‌رنگ | +۱٫۱۲ | ۷−۱۰ M $H_2SO_4$ |
| کمپلکس ۱، ۱۰ ـفنانترولین آهن (II) | آبی کم‌رنگ | قرمز | +۱٫۱۱ | ۱ M $H_2SO_4$ |
| کمپلکس ۵ـمتیل ـ۱،۱۰ـ فنانترولین آهن (II) | آبی کم‌رنگ | قرمز | +۱٫۰۲ | ۱ M $H_2SO_4$ |
| اریوگلوسین A | قرمز ـآبی | سبز ـزرد | +۰٫۹۸ | ۰٫۵ M $H_2SO_4$ |
| دی‌فنیل‌آمین سولفونیک اسید | بنفش ـقرمز | بی‌رنگ | +۰٫۸۵ | اسید رقیق |
| دی‌فنیل‌آمین | بنفش | بی‌رنگ | +۰٫۷۶ | اسید رقیق |
| *p*ـاتوکسی‌کریزوییدین | زرد | قرمز | +۰٫۷۶ | اسید رقیق |
| آبی متیلن | آبی | بی‌رنگ | +۰٫۵۳ | اسید ۱ M |
| تتراسولفونات ایندیگو | آبی | بی‌رنگ | +۰٫۳۶ | اسید ۱ M |
| فنوسافرانین | قرمز | بی‌رنگ | +۰٫۲۸ | اسید ۱ M |

* داده‌ها از مرجع ۱ گرفته شده است.

## ۱۶د. سؤالات و مسائل

*۱۶ـ۱. به‌طور خلاصه پتانسیل الکترود یک سیستم را تعریف کنید.

۱۶ـ۲. برای تیتراسیون اکسایش /کاهش، تفاوت بین موارد زیر را به طور خلاصه بیان کنید.

(الف) تعادل و هم‌ارزی

(ب) شناساگر اکسایش /کاهش واقعی و شناساگر ویژه

۱۶ـ۳. تعادل در واکنش اکسایش /کاهش چه شرط منحصر به‌فردی دارد؟

*۱۶ـ۴. چرا منحنی تیتراسیون اکسایش /کاهش را می‌توان با استفاده از پتانسیل الکترود استاندارد تیتران یا واکنش‌دهنده در معادلهٔ نرنست تولید کرد؟

۱۶ـ۵. چگونه محاسبهٔ پتانسیل الکترود سیستم در نقطهٔ هم‌ارزی با پتانسیل در هر نقطهٔ

---

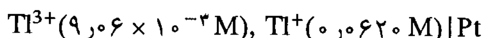
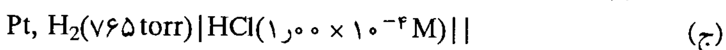
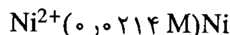
* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

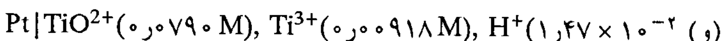
دیگری از تیتراسیون اکسایش /کاهش تفاوت دارد؟

*۱۶ـ۶. تحت چه شرایطی منحنی تیتراسیون اکسایش /کاهش حول نقطهٔ هم‌ارزی نامتقارن است؟

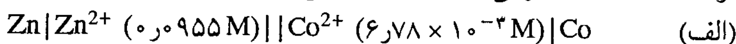
*۱۶ـ۷. پتانسیل نظری سلولهای زیر را محاسبه کنید. نشان دهید که سلول به طوری‌که نوشته شده است، گالوانی است یا الکترولیتی.

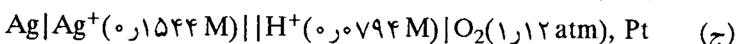
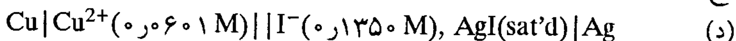


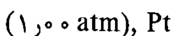
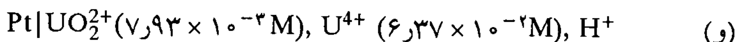
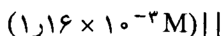
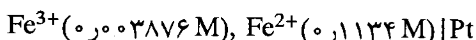





۱۶ـ۸. پتانسیل نظری سلولهای زیر را محاسبه کنید. نشان دهید که هر سلول به‌طوری که نوشته شده است، گالوانی است یا الکترولیتی.



۱۶ـ۹. پتانسیل سلولهای زیر را محاسبه کنید.

*(الف) سلول گالوانی متشکل از یک الکترود سرب فرو رفته در $Pb^{2+}$، ۰٫۰۸۴۸ M و یک الکترود روی در تماس با $Zn^{2+}$، ۰٫۱۳۶۴ M است.

(ب) سلول گالوانی با دو الکترود پلاتینی، یکی فرو رفته در محلولی که نسبت به $Fe^{3+}$، ۰٫۰۳۰۱ M و نسبت به $Fe^{2+}$، ۰٫۰۷۶۰ M و دیگر در محلولی که نسبت به

$Fe(CN)_6^{4-}$، ۰٫۰۰۳۰۹ M و نسبت به ۰٫۱۵۶۴ M $Fe(CN)_6^{3-}$ است.

*(ج) سلول گالوانی متشکل از یک الکترود هیدروژن استاندارد و یک الکترود پلاتینی فرو رفته در محلولی که $1.46 \times 10^{-3}$ M نسبت به $TiO^{2+}$، ۰٫۰۲۷۲۳ M نسبت به $Ti^{3+}$ است و تا ph = ۳٫۰۰ بافری شده است.

(د) سلول الکترولیتی متشکل از یک الکترود کبالتی فرو رفته در $Co^{2+}$، ۰٫۰۷۶۷ M و یک الکترود پلاتینی در تماس با HCl، ۰٫۰۰۲۰۰ M. اکسیژن در الکترود آخری در فشار ۱٫۰۰ اتمسفر آزاد می‌شود.

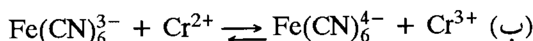
*(هـ) سلول الکترولیتی متشکل از دو الکترود نقره، یکی در تماس با $Ag^+$، ۰٫۰۲۰۵۸ M و دیگری فرو رفته در ۰٫۰۰۷۹۱ M KBr که با AgBr سیر شده است.

(و) سلول الکترولیتی با دو الکترود پلاتینی، یکی فرو رفته در محلولی که ۰٫۱۵۲۳ M نسبت به $I^-$ و ۰٫۰۳۶۴ نسبت به $I_3^-$ و دیگری در محلولی که ۰٫۰۲۱۰۵ M نسبت به $Fe^{3+}$ و ۰٫۱۰۳۷ M نسبت به $Fe^{2+}$ است.

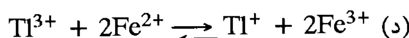
*۱۶ـ۱۰. با استفاده از نمادگذاری مختصر (صفحه ۴۰۴) سلولهای در شکل ۱۶ـ۹ را تشریح کنید. هر سلول به یک پل نمکی مجهز است تا تماس الکتریکی بین مخلوطها را در دو محفظهٔ سلول برقرار سازد.

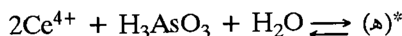
*۱۶ـ۱۱. رابطهٔ ثابت تعادل برای واکنشهای زیر را به دست آورید. مقادیر عددی $K_{eq}$ را محاسبه کنید.

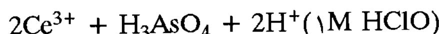

*(الف) $Fe^{3+} + V^{2+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + V^{3+}$

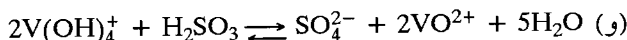

(ب) $Fe(CN)_6^{3-} + Cr^{2+} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-} + Cr^{3+}$

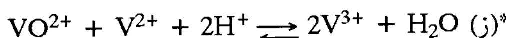

*(ج) $2V(OH)_4^+ + U^{4+} \rightleftharpoons 2VO^{2+} + UO_2^{2+} + 4H_2O$

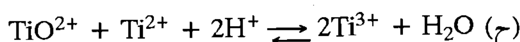

(د) $Tl^{3+} + 2Fe^{2+} \rightleftharpoons Tl^+ + 2Fe^{3+}$


*(هـ) $2Ce^{4+} + H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons$


$2Ce^{3+} + H_3AsO_4 + 2H^+$(۱M HClO)


(و) $2V(OH)_4^+ + H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2VO^{2+} + 5H_2O$


*(ز) $VO^{2+} + V^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2V^{3+} + H_2O$


(ح) $TiO^{2+} + Ti^{2+} + 2H^+ \rightleftharpoons 2Ti^{3+} + H_2O$

*۱۶ـ۱۲. پتانسیل الکترود سیستم را در نقطهٔ هم‌ارزی برای هر یک از واکنشهای در ۱۶ـ۱۱ محاسبه کنید. هر جا که مقداری برای $[H^+]$ مورد نیاز است و مشخص نشده است، ۰٫۱۰۰ M را به‌کار برید.

*۱۶ـ۱۳. شناساگری از جدول ۱۶ـ۲ انتخاب کنید که برای هر یک از تیتراسیونهای در ۱۶ـ۱۱ مناسب باشد. اگر شناساگر مناسبی وجود ندارد، بنویسید «وجود ندارد».

۱۶ـ۱۴. منحنیهایی برای تیتراسیونهای زیر رسم کنید. پتانسیل را بعد از افزایش ۰۰ر۱۰، ۰۰ر۲۵، ۰۰ر۴۹، ۹۰ر۴۹، ۰۰ر۵۰، ۱۰ر۵۰، ۰۰ر۵۱ و ۰۰ر۶۰ mL واکنشگر محاسبه کنید. در صورت لزوم فرض کنید که طی تیتراسیون ۰۰ر۱ = $[H^+]$.

*(الف) ۰۰ر۵۰ mL از ۱۰۰۰ر۰ M $V^{2+}$ با ۰۵۰۰۰ر۰ M $Sn^{4+}$.

(ب) ۰۰ر۵۰ mL از ۱۰۰۰ر۰ M $Fe(CN)_6^{3-}$ با ۱۰۰۰ر۰ M $Cr^{2+}$.

*(ج) ۰۰ر۵۰ mL از ۱۰۰۰ر۰ M $Fe(CN)_6^{4-}$ با ۰۵۰۰۰ر۰ M $Tl^{3+}$.

(د) ۰۰ر۵۰ mL از ۱۰۰۰ر۰ M $Fe^{3+}$ با ۰۵۰۰۰ر۰ M $Sn^{2+}$.

*(هـ) ۰۰ر۵۰ mL از ۰۵۰۰۰ر۰ M $U^{4+}$ با ۰۲۰۰۰ر۰ M $MnO_4^-$.

## مرجع

1. I. M. Kolthoff and V. A. Stenger, *Volumetric Analysis*, 2nd ed., Vol. 1,p. 140. New York: Interscience, 1942.

# ۱۷

# کاربرد تیتراسیونهای اکسایش / کاهش

این فصل با تهیهٔ محلولهای استاندارد اکسنده‌ها و کاهنده‌ها و با کاربرد آنها در شیمی تجزیه سر و کار دارد. به علاوه، واکنشگرهای کمکی که آنالیت را به یک حالت اکسایش تک تبدیل می‌کنند، تشریح می‌شود [۱].

## ۱۷ الف. واکنشگرهای اکسنده و کاهندهٔ کمکی

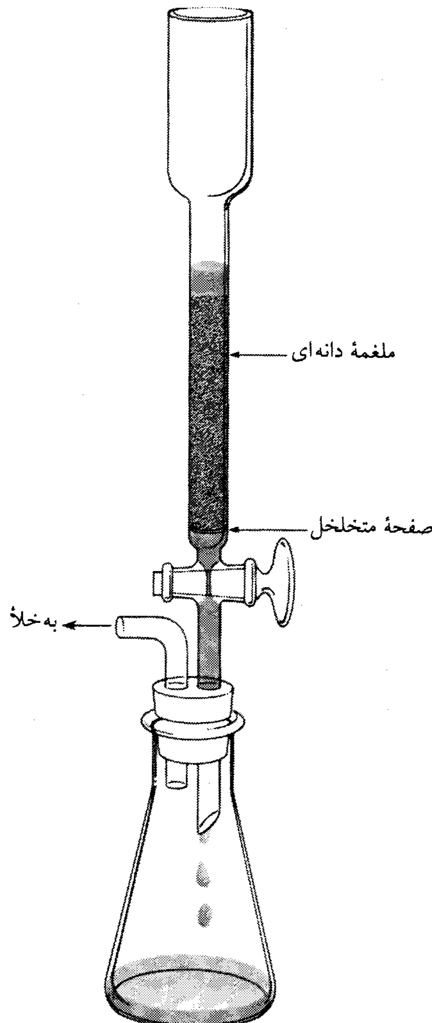
آنالیت در تیتراسیون اکسایش /کاهش باید در آغاز در یک حالت اکساش تک باشد. مع‌ذالک، اغلب مراحل قبل از تیتراسیون (انحلال نمونه و جداسازی مزاحمها) آنالیت را به مخلوطی از حالتهای اکسایش تبدیل می‌کنند. مثلاً، محلول تشکیل‌شده هنگام حل‌کردن نمونهٔ دارای آهن معمولاً حاوی مخلوطی از یونهای آهن (II) و آهن (III) است. چنانچه یک اکسندهٔ استاندارد برای تعیین آهن انتخاب کنیم، باید ابتدا محلول نمونه را با یک عامل کاهندهٔ کمکی مورد عمل قرار دهیم؛ از طرف دیگر، چنانچه در نظر داشته باشیم که با یک کاهندهٔ استاندارد تیتر کنیم، به پیش عمل با یک عامل اکسندهٔ کمکی نیاز داریم [۲].

چنانچه واکنشگری بخواهد به عنوان پیش‌اکسنده یا پیش‌کاهنده مفید باشد، باید به طور کمّی با آنالیت واکنش دهد. مضافاً، اضافی واکنشگر باید به‌سهولت خارج شود، زیرا چنین اضافی بدون شک با محلول استاندارد واکنش می‌دهد.

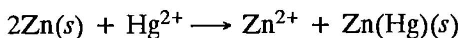
### ۱۷ الف ـ ۱. عامل کاهندهٔ کمکی

تعدادی از فلزات عوامل کاهندهٔ خوبی هستند و برای پیش کاهش آنالیتها به‌کار برده شده‌اند. در بین اینها می‌توان از روی، کادمیم، سرب، نیکل، مس و نقره (در حضور یون کلرید) نام برد. میله‌ها یا ورقه‌هایی از فلز را می‌توان مستقیماً در محلول آنالیت فرو برد. بعد از کامل‌شدن

کاهش، جامد را با دست خارج و با آب آبکشی می‌کنند. محلول آنالیت را صاف می‌کنند تا فلز به شکل دانه‌ای یا گرد خارج شود. به جای صاف‌کردن، از یک *وسیلهٔ کاهنده* مانند آنچه که در شکل ۱۷-۱ نشان داده شده است [۳] استفاده می‌کنند. در اینجا، فلز به صورت ذرات بسیار ریز در یک لولهٔ شیشه‌ای عمودی نگه‌داشته شده است که محلول از درون آن با خلأ آرامی خارج می‌شود. فلز موجود در یک وسیلهٔ کاهنده معمولاً برای چند صد کاهش کافی است. یک *وسیلهٔ کاهندهٔ* جونز نوعی قطری حدود ۲cm دارد و یک ستون ۴۰ تا ۵۰ سانتیمتری از ملغمهٔ روی را نگه می‌دارد. ملغمه‌سازی با واردکردن دانه‌های روی برای مدتی کوتاه در محلولی از جیوه (II) کلرید انجام می‌شود:




**شکل ۱۷-۱.** وسیلهٔ کاهندهٔ جونز



$$2Zn(s) + Hg^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Zn(Hg)(s)$$

تأثیر ملغمهٔ روی به عنوان عامل کاهنده تقریباً مانند فلز خالص است و این مزیت را دارد که از کاهش یونهای هیدروژن توسط روی جلوگیری می‌کند؛ این واکنش مزاحم نه تنها عامل کاهنده را مصرف می‌کند بلکه محلول نمونه را با یونهای روی (II) نیز آلوده می‌سازد. محلولهائی کاملاً اسیدی را می‌توان بدون تشکیل قابل توجه هیدروژن، از درون وسیلهٔ کاهندهٔ جونز عبور داد.

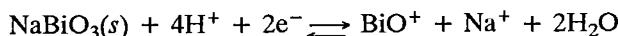
جدول ۱۷-۱ فهرستی از کاربردهای عمدهٔ وسیلهٔ کاهندهٔ جونز را در اختیار می‌گذارد. در این فهرست همچنین کاهشهایی آمده‌اند که می‌توانند با *وسیلهٔ کاهندهٔ والدن* که در آن نقرهٔ فلزی دانه‌ای در یک ستون شیشه‌ای باریک کاهنده است، انجام شوند. نقره عامل کاهندهٔ خوبی نیست مگر اینکه یون کلرید یا یون دیگری حضور داشته باشد که نمک نقرهٔ با انحلالپذیری پایینی تشکیل دهد. بدین دلیل، پیش کاهشهای با وسیلهٔ کاهندهٔ والدن، معمولاً از محلولهای هیدروکلریک اسیدی آنالیت انجام می‌شوند. پوشش نقره‌کلرید تولیدشده روی فلز را متناوباً با فروبردن یک میلهٔ روی به درون محلولی که محتوی ستون را می‌پوشاند، می‌زدایند.

جدول ۱۷-۱ پیشنهاد می‌کند که وسیلهٔ کاهندهٔ والدن در مقایسه با وسیلهٔ کاهندهٔ جونز تا حدی گزینش‌پذیرتر است.

## ۱۷ الف ـ ۲. عامل اکسندهٔ کمکی

### سدیم بیسموتات

سدیم بیسموتات یک عامل اکسندهٔ قوی است که قادر است منگنز (II) را به طور کمّی به یون پرمنگنات تبدیل کند. انحلالپذیری این نمک بیسموت کم است و فرمول آن معمولاً به صورت $NaBiO_3$ نوشته می‌شود، گرچه ترکیب دقیق آن تا حدی نامشخص است. اکسایشها با به تعلیق درآوردن بیسموتات در محلول آنالیت و جوشاندن برای مدتی کوتاه انجام می‌شوند. سپس واکنشگر واکنش نکرده با صاف‌کردن خارج می‌شود. نیم‌واکنش برای کاهش سدیم بیسموتات را می‌توان به صورت زیر نوشت



$$NaBiO_3(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$$

### آمونیوم پروکسی دی‌سولفات

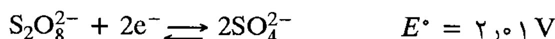
آمونیوم پروکسی‌دی‌سولفات (آمونیوم پرسولفات نیز نامیده می‌شود)، عامل اکسندهٔ توانمند دیگری است. این جسم در محلول اسیدی، کرم (III) را به دی‌کرومات، سریم (III) را به سریم (IV) و منگنز (II) را به پرمنگنات تبدیل می‌کند. نیم‌واکنش به صورت زیر است.

**جدول ۱۷ـ۱** کاربرد وسیله کاهندهٔ والدن و وسیلهٔ کاهندهٔ جونز*

| جونز | والدن |
|---|---|
| $Zn(Hg)(s) \longrightarrow Zn^{2+} + Hg + 2e^-$ | $Ag(s) + Cl^- \longrightarrow AgCl^-(s) + e^-$ |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ | $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^{\pm}$ |
| $H_2MoO_4+6H^++3e^- \rightleftharpoons Mo^{3+}+4H_2O$ | $H_2MoO_4 + 2H^+ + e^- \rightarrow MoO_2^+ + 2H_2O$ |
| $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$ | $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \longrightarrow U^{4+} + 2H_2O$ |
| $UO_2^{2+} + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons U^{3+} + 2H_2O$** | |
| $V(OH)_4^+ + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons V^{2+} + 4H_2O$ | $V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \longrightarrow VO^{2+} + 3H_2O$ |
| $TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ | $TiO^{2+}$ کاهیده نمی‌شود |
| $Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$ | $Cr^{3+}$ کاهیده نمی‌شود |

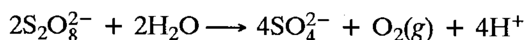
* گرفته شده از مرجع [۴].

** مخلوطی از حالتهای اکسایش به دست می‌آید. مع‌ذالک، باز هم می‌توان وسیلهٔ کاهندهٔ جونز را برای تجزیهٔ اورانیم به‌کار برد،زیرا $U^{3+}$ را می‌توان با تکان‌دادن محلول با هوا برای چند دقیقه به $U^{4+}$ تبدیل کرد.



$$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-} \qquad E^\circ = ۲٫۰۱\ V$$

اکسایشها با مقادیر ناچیزی از یون نقره کاتالیز می‌شوند. واکنشگر اضافی به‌سهولت با جوشاندن محلول برای مدتی کوتاه تجزیه می‌شود.



$$2S_2O_8^{2-} + 2H_2O \longrightarrow 4SO_4^{2-} + O_2(g) + 4H^+$$

## سدیم پروکسید و هیدروژن پروکسید

پروکسید به صورت یک نمک سدیم جامد یا به صورت یک محلول رقیق اسیدی، عامل اکسندهٔ مناسبی است. نیم‌واکنش هیدروژن پروکسید در محلول اسیدی به صورت زیر است



$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O \qquad E^\circ = ۱٫۷۸\ V$$

بعد از کامل شدن اکسایش، واکنشگر اضافی با جوشاندن از محلول حذف می‌گردد:



$$2H_2O_2 \rightleftharpoons 2H_2O + O_2(g)$$

## ۱۷ ب. کاربرد کاهنده‌های استاندارد

محلولهای استاندارد اکثر عوامل کاهنده تمایل دارند با اکسیژن جوّ واکنش دهند. بدین دلیل، کاهنده‌ها را به‌ندرت برای تیتراسیون مستقیم آنالیتهای اکسنده به‌کار می‌برند؛ در عوض روشهای غیرمستقیم را به‌کار می‌برند. متداولترین دو روش غیرمستقیمی که در بخشهای زیر بحث می‌شوند براساس محلولهای استاندارد یونهای آهن (II) و محلولهای استاندارد سدیم تیوسولفات استوارند.

### ۱۷ ب ـ ۱. محلول آهن (II)

محلول آهن (II) به‌سهولت از آهن (II) آمونیوم سولفات، $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (نمک مُر)، یا از نمک مشابهٔ آهن (II) اتیلن‌دیامین سولفات، $FeC_2H_4(NH_3)_2(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (نمک اوسپر) تهیه می‌شود. اکسایش آهن (II) با هوا به‌سهولت در محلولهای خنثی انجام می‌شود، ولی در حضور اسیدها کُند می‌شود و پایدارترین محلول حدود ۵ر۰ M نسبت به $H_2SO_4$ است. چنین محلولی برای بیش از یک روز پایدار نیست (اگر برای این مدت پایدار بماند).

عوامل اکسندهٔ بی‌شماری با مورد عمل قراردادن محلول آنالیت با مقدار اضافی معلومی از آهن (II) استاندارد و سپس تیتراسیون فوری اضافی با محلول استانداردی از پتاسیم دی‌کرومات یا سریم (IV) (بخشهای ۱۷ ج ـ ۱ و ۱۷ ج ـ ۲) به‌سهولت تعیین می‌شوند. درست قبل یا بعد از تیتراسیون آنالیت، نسبت حجمی بین اکسندهٔ استاندارد و محلول آهن (II) با تیتراسیون دو یا سه حجم از آخری با اولی به دست می‌آید.

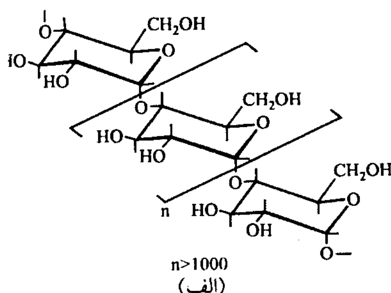
این روش کار در تعیین مواد زیر به‌کار برده شده است: پروکسیدهای آلی، هیدروکسیل‌آمین؛ کروم (VI)؛ سریم (IV)؛ مولیبدن (VI)؛ یونهای نیترات، کلرات و پرکلرات؛ و تعدادی اکسندهٔ دیگر (مثلاً مسائل ۱۷-۳۷ و ۱۷-۳۹ را ببینید).

### ۱۷ ب ـ ۲. سدیم تیوسولفات

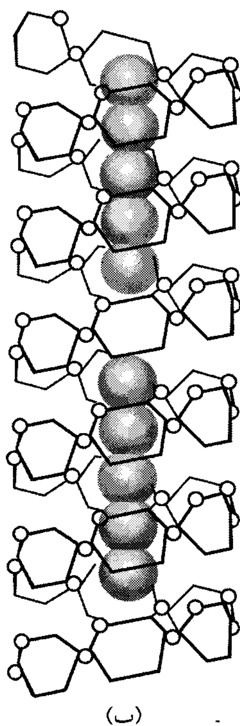
تیوسولفات یک عامل کاهندهٔ نسبتاً قوی است که به طور گسترده‌ای برای تعیین عوامل اکسنده با روش غیرمستقیمی که شامل یُد به عنوان یک واسطه است، به‌کار برده شده است. یون تیوسولفات با یُد به طور کمّی به یون تتراتیونات اکسید می‌شود که نیم‌واکنش آن به صورت زیر است



$$2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$$



(الف)


(ب)

**شکل ۱۷-۲.** هزاران مولکول گلوکوز بسپار می‌شوند تا مولکول بسیار بزرگی از $\beta$-آمیلوز که به طور شمایی نشان داده شده است تشکیل دهند (الف). مولکولهای $\beta$-آمیلوز تمایل دارند ساختار مارپیچی به خود گیرند. گونهٔ $I_5$ به طوری که در شکل (ب) نشان داده شده است، به درون مارپیچ آمیلوز وارد شده‌اند. برای جزئیات بیشتر مرجع ۵ را ببینید.

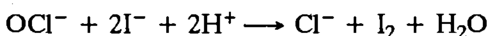
---

**هر یون تیوسولفات در واکنش خود با یُد، یک الکترون می‌گیرد.**

---

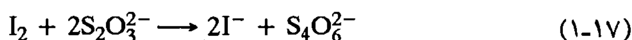
جنبهٔ کمّی‌بودن واکنش با یُد منحصر به فرد است. سایر اکسنده‌ها، یون تتراتیونات را به طور کامل یا به طور جزئی به یون سولفات اکسید می‌کنند.

روش مورد استفاده برای تعیین عوامل اکسنده شامل افزایش مقدار اضافی نامعلومی پتاسیم یدید به محلول کمی اسیدی از آنالیت است. کاهش آنالیت، یک مقدار هم‌ارز استوکیومتری از یُد تولید می‌کند. سپس یُد آزادشده با محلول استانداردی از سدیم تیوسولفات، $Na_2S_2O_3$، یکی از محدود عوامل کاهنده‌ای که نسبت به اکسایش با هوا پایدار است، تیتر می‌شود. مثالی از این روش، تعیین سدیم هیپوکلریت در رنگبرهاست. نیم‌واکنش به صورت زیر است



$$OCl^- + 2I^- + 2H^+ \longrightarrow Cl^- + I_2 + H_2O$$

(مقدار اضافی نامعلومی از KI)



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-} \qquad (۱-۱۷)$$

---

**سدیم تیوسولفات یکی از محدود عوامل کاهنده‌ای است که با هوا اکسید نمی‌شود.**

---

تبدیل کمی یون تیوسولفات به یون تتراتیونات نشان داده‌شده در شکل ۱۷-۱ به pH کمتر از ۷ نیاز دارد. در صورتی‌که محلولهای اسیدی قوی باید تیتر شوند، از اکسایش یدید اضافی با هوا توسط پوشاندن محلول با گازی بی‌اثر مانند کربن‌دیوکسید یانیتروژن، باید جلوگیری کرد.

## نقطهٔ پایانی تیتراسیون تیوسولفات / یُد

محلولی که نسبت به $I_2$ حدود $۵ \times ۱۰^{-۶}$ M است، رنگ تشخیص‌پذیری دارد که مربوط به یک قطرهٔ محلول یُد ۰٫۰۵ M در ۱۰۰ mL است. لذا، در صورتی‌که محلول آنالیت بی‌رنگ باشد، ناپدیدشدن رنگ یُد می‌تواند به عنوان شناساگر در تیتراسیون با سدیم تیوسولفات به‌کار رود.

اکثر اوقات تیتراسیون شامل یُد با تعلیقی از نشاسته به عنوان شناساگر انجام می‌شود. رنگ آبی تندی که در حضور یُد ظاهر می‌شود، به جذب یُد به درون زنجیر مارپیچی $\beta$-آمیلوز، یک جزء سازندهٔ درشت مولکولی اکثر نشاسته‌ها نسبت داده می‌شود. $\alpha$-آمیلوز نزدیک به آن، محصول افزایشی قرمزی با یُد تشکیل می‌دهد. این واکنش به‌آسانی برگشت‌پذیر نیست و لذا نامطلوب است. *نشاستهٔ* به‌اصطلاح *حل‌پذیر* که از منابع تجارتی موجود است، عمدتاً متشکل از $\beta$-آمیلوز است و جزء آلفای آن حذف شده است؛ محلولهای شناساگر به‌سهولت از این محصول تهیه می‌شوند.

تعلیقهای آبی نشاسته عمدتاً به علت اثر باکتری طی چند روز تجزیه می‌شوند. محصولات تجزیه تمایل دارند تا با خواص شناساگر تداخل کنند و ممکن است با یُد نیز اکسید شوند. سرعت تجزیه را می‌توان با تهیهٔ ذخیره‌کردن شناساگر در شرایط استریل با افزایش جیوه (II) یدید یا کلروفرم به‌عنوان باکتری پای کند کرد. شاید ساده‌ترین روش تهیهٔ تعلیق تازه‌ای از شناساگر باشد که تنها به چند دقیقه در روزی که باید مصرف شود، نیاز دارد.

نشاسته در محلولهای حاوی غلظتهای زیادی از یُد به طور برگشت‌ناپذیر تجزیه می‌شود. بنابراین، در تیتراسیون محلولهای یُد با یون تیوسولفات، مانند تعیین غیرمستقیم اکسنده‌ها، افزایش شناساگر تا نزدیک به کامل‌شدن تیتراسیون به تأخیر می‌افتد که با تغییر رنگ از قهوه‌ای قرمز تند به زرد کم‌رنگ نشان داده می‌شود. شناساگر را می‌توان در آغاز هنگامی‌که محلولهای تیوسولفات مستقیماً با یُد تیتر می‌شوند، اضافه کرد.

---

**نشاسته در محلولهای حاوی غلظت زیادی از $I_2$ تجزیه می‌شود. در تیتراسیون $I_2$ اضافی با تیوسولفات، افزایش شناساگر باید به تأخیر بیفتد تا اینکه بیشتر $I_2$ کاهیده شود.**

---

### پایداری محلول سدیم تیوسولفات

گرچه محلولهای سدیم تیوسولفات در مقابل اکسایش با هوا مقاوم‌اند، ولی تمایل دارند تجزیه شوند و گوگرد و یون هیدروژن سولفیت تولید کنند.



$$S_2O_3^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HSO_3^- + S(s)$$

متغیرهایی که بر سرعت این واکنش مؤثرند عبارت‌اند از pH، حضور جانوران ذره‌بینی، غلظت محلول، حضور یونهای مس (II) و نورخورشید. این متغیرها ممکن است باعث شوند تا غلظت محلول تیوسولفات طی چند هفته حدود چند درصد تغییر کند. از طرف دیگر، دقت زیاد باعث می‌شود که محلول تنها به استانداردکردن مجدد گهگاه نیاز داشته باشد.

سرعت تجزیهٔ واکنش با اسیدی‌شدن محلول به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد.

مهمترین عامل تک برای ناپایداری محلولهای تیوسولفات خنثی یا کمی اسیدی، باکتری‌ای است که یون تیوسولفات را به یونهای سولفیت و سولفات و همچنین به گوگرد عنصری متابولیز می‌کند. برای به حداقل رساندن این مسئله، محلولهای استاندارد را در شرایط نسبتاً استریل تهیه می‌کنند. به نظر می‌رسد که فعالیت باکتری در pH بین ۹ و ۱۰ به حداقل می‌رسد که تا حدی پایداری زیادتر واکنشگر را در محلولهای کمی بازی توجیه می‌کند. حضور یک باکتری‌کش مانند کلروفرم، سدیم‌بنزوات یا جیوه (II) یدید نیز تجزیه را کُند می‌کند.

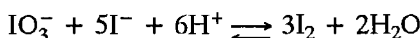
---

**هنگامی‌که سدیم تیوسولفات به یک محیط اسیدی قوی اضافه شود، در نتیجهٔ رسوب گوگرد عنصری، تقریباً بلافاصله یک تاری ظاهر می‌شود. این واکنش حتی در محلول خنثی با چنان سرعتی پیش می‌رود که سدیم تیوسولفات استاندارد باید متناوباً دوباره استاندارد شود.**

---

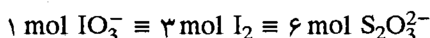
### استانداردکردن محلول تیوسولفات

پتاسیم یدات یک استاندارد اولیهٔ عالی برای محلولهای تیوسولفات است. در این کاربرد، مقادیر توزین‌شده‌ای از واکنشگر با خلوص استاندارد اولیه را در آب حاوی مقداری اضافی از پتاسیم یدید حل می‌کنند. هنگامی‌که این مخلوط با اسید قوی اسیدی شود، بلافاصله واکنش زیر رخ می‌دهد



$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightleftharpoons 3I_2 + 2H_2O$$

سپس یُد آزادشده را با محلول تیوسولفات تیتر می‌کنند. استوکیومتری واکنش چنین است



$$۱ \text{ mol } IO_3^- \equiv ۳ \text{ mol } I_2 \equiv ۶ \text{ mol } S_2O_3^{2-}$$

**مثال ۱۷-۱**

محلولی از سدیم تیوسولفات با حل‌کردن ۰٫۱۲۱۰ g از $KIO_3$ (۲۱۴٫۰۰ g/mol) در آب، افزودن مقداری اضافی از KI و اسیدی‌کردن با HCl، استاندارد شد. یُد آزادشده به ۴۱٫۶۴ mL محلول تیوسولفات نیاز داشت تا کمپلکس ید / نشاستهٔ آبی را بی‌رنگ کند. مولاریتهٔ $Na_2S_2O_3$ را محاسبه کنید.

$$\text{مقدار } Na_2S_2O_3 = ۰٫۱۲۱۰\ g\ KIO_3 \times \frac{۱\ mmol\ KIO_3}{۰٫۲۱۴۰۰\ g\ KIO_3} \times \frac{۶\ mmol\ Na_2S_2O_3}{mmol\ KIO_3}$$

$$= ۳٫۳۹۲۵\ mmol\ Na_2S_2O_3$$

$$c_{Na_2S_2O_3} = \frac{۳٫۳۹۲۵\ mmol\ Na_2S_2O_3}{۴۱٫۶۴\ mL\ Na_2S_2O_3} = ۰٫۰۸۱۴۷\ M$$

سایر استانداردهای اولیه برای سدیم تیوسولفات عبارت‌اند از پتاسیم دی‌کرومات، پتاسیم برمات، پتاسیم هیدروژن یدات، پتاسیم فری‌سیانید و مس فلزی. تمام این ترکیبات هنگامی‌که مقدار اضافی از پتاسیم یدید مورد عمل قرار گیرند، مقادیر استوکیومتری از یُد آزاد می‌کنند.

### کاربرد محلولهای سدیم تیوسولفات

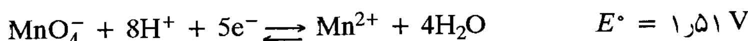
اجسام متعددی را می‌توان با روش غیرمستقم شامل تیتراسیون با سدیم تیوسولفات تعیین کرد؛ کاربردهای نوعی در جدول ۱۷-۲ جمع‌بندی شده است.

## ۱۷ ج. کاربرد اکسنده‌های استاندارد

خواص پنج عامل اکسندهٔ حجمی که بیشترین کاربرد را دارند در جدول ۱۷-۳ جمع‌بندی شده است. توجه کنید که پتانسیل استاندارد این واکنشگرها از ۰٫۵ تا ۱٫۵ V تغییر می‌کند. انتخاب بین این اجسام به قدرت آنالیت به عنوان یک عامل کاهنده، سرعت واکنش بین اکسنده و آنالیت، پایداری محلولهای اکسندهٔ استاندارد، قیمت و فراهم‌بودن شناساگری رضایت‌بخش بستگی دارد.

### ۱۷ ج ـ ۱. اکسنده‌های قوی ـ پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV)

محلولهای یون پرمنگنات و سدیم (IV) عوامل اکسندهٔ قوی هستند که کاربردهایی مشابهٔ یکدیگر دارند. نیم‌واکنش این دو به صورت زیر است



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E^\circ = ۱٫۵۱\ V$$

جدول ۱۷ـ۲ برخی از کاربردهای سدیم تیوسولفات به عنوان کاهنده

| آنالیت | نیم‌واکنش | شرایط خاص |
|---|---|---|
| $IO_4^-$ | $IO_4^- + 8H^+ + 7e^- \rightleftharpoons 1/2I_2 + 4H_2O$ | محلول اسیدی |
| | $IO_4^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + H_2O$ | محلول خنثی |
| $IO_3^-$ | $IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2I_2 + 3H_2O$ | اسید قوی |
| $ClO_3^-, BrO_3^-$ | $XO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons X^- + 3H_2O$ | اسید قوی |
| $Cl_2, Br_2$ | $X_2 + 2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2X^-$ | |
| $NO_2^-$ | $HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$ | |
| $Cu_2^+$ | $Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s)$ | |
| $O_2$ | $O_2 + 4Mn(OH)_2(s) + 2H_2O \rightleftharpoons 4Mn(OH)_3(s)$ | محلول بازی |
| | $Mn(OH)_3(s) + 3H^+ + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 3H_2O$ | محلول اسیدی |
| $O_3$ | $O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$ | |
| پروکسید آلی | $ROOH + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons ROH + H_2O$ | |



$$Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+} \qquad E^{\circ\prime} = ۱٫۴۴\,V(۱\,M\,H_2SO_4)$$

پتانسیل فرمال نشان داده‌شده برای کاهش سریم (IV) برای محلولی است که نسبت به ۱ M $H_2SO_4$ است. پتانسیل فرمال در پرکلریک اسید ۱ M و نیتریک اسید ۱ M، به ترتیب ۱٫۷۰ و ۱٫۶۱ V است. محلول سریم (IV) در دو اسید آخری خیلی پایدار نیست و لذا کاربرد محدودی دارد.

نیم‌واکنش نشان داده شده برای یون پرمنگنات تنها در محلولی انجام می‌شود که ۰٫۱ M یا بیشتر نسبت به یک اسید قوی باشد. در محیط اسیدی کمتر، بسته به شرایط، محصول ممکن است Mn (III)، Mn (IV) یا Mn (VI) باشد.

## مقایسهٔ دو واکنشگر

برای تمام مقاصد عملی، قدرت اکسندگی محلولهای پرمنگنات و سریم (IV) قابل مقایسه است. مع‌ذالک، محلول سریم (IV) در سولفوریک اسید به طور نامحدود پایدار است، در حالی‌که محلول پرمنگنات به‌کندی تجزیه می‌شود و لذا گهگاه به استانداردکردن مجدد نیاز دارد.

**جدول ۱۷ـ۳** برخی از اکسنده‌های متداول مورد استفاده به عنوان محلولهای استاندارد

| واکنشگر و فرمول | محصول کاهش | پتانسیل استاندارد | استاندارد شده با | شناساگر* | پایداری+ |
|---|---|---|---|---|---|
| پتاسیم‌پرمنگنات، $KMnO_4$ | $Mn^{2+}$ | **۱٫۵۱ | $Na_2C_2O_4$, Fe, $As_2O_3$ | $MnO_4^-$ | (ب) |
| پتاسیم برمات، $KBrO_3$ | $Br^-$ | **۱٫۴۴ | $KBrO_3$ | (۱) | (الف) |
| سریم (IV)، $Ce^{4+}$ | $Ce^{3+}$ | **۱٫۴۴ | $Na_2C_2O_4$, Fe, $As_2O_3$ | (۲) | (الف) |
| پتاسیم‌دی‌کرومات، $K_2Cr_2O_7$ | $Cr^{3+}$ | **۱٫۳۳ | $K_2Cr_2O_7$ . Fe | (۳) | (الف) |
| یُد، $I_2$ | $I^-$ | **۰٫۵۳۶ | $BaS_2O_3 . H_2O$, $Na_2S_2O_3$ | نشاسته | (ج) |

* (۱) $\alpha$-نفتوفلاون؛ (۲) کمپلکس ۱،۱۰ـفنانترولین آهن (II) (فرویین)؛ (۳) دی‌فنیل‌آمین سولفونیک اسید.

+(الف) بی‌نهایت پایدار؛ (ب) نسبتاً پایدار، به استانداردکردن متناوب نیاز دارد؛ (ج) تا حدی ناپایدار، به استانداردکردن متعدد نیاز دارد.

** $E^{\circ\prime}$ در $1\,M\ H_2SO_4$

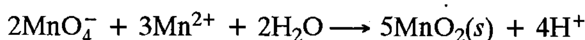
مضافاً، محلول سریم (IV) در سولفوریک اسید یون کلرید را اکسید نمی‌کند و لذا می‌تواند برای تیتراسیون آنالیت در هیدروکلریک اسید به‌کار برده شود؛ در مقابل یون پرمنگنات را نمی‌توان با محلول هیدروکلریک اسید به‌کار برد مگر اینکه احتیاط لازم به عمل آید تا از اکسایش کند یون کلرید که به مصرف زیاد واکنشگر استاندارد منجر می‌شود، جلوگیری کند. مزیت دیگر سریم (IV) این است که نمک با خلوص استاندارد اولیه واکنشگر موجود است و لذا امکان تهیهٔ مستقیم محلولهای استاندارد وجود دارد.

علی‌رغم این مزیتهای محلول سریم نسبت به محلولهای پرمنگنات، کاربرد محلول آخری بیشتر است. یک دلیل رنگ تند محلول پرمنگنات است که برای عمل به عنوان شناساگر تیتراسیون کافی است. دلیل دیگر معروفیت محلول پرمنگنات به علت قیمت مناسب آن است. قیمت ۱ L از محلول ۰٫۰۲ M حدود ۰٫۰۸ دلار است، در حالی‌که ۱ L از محلول سریم (IV) با همان قدرت حدود ۲٫۲۰ دلار است (۴٫۴۰ دلار اگر خلوص استاندارد اولیه به‌کار برده شود). عیب دیگر محلول سریم (IV) تمایل آن برای تشکیل رسوب نمکهای بازی در محلولی است که کمتر از ۰٫۱ M نسبت به اسید قوی است.

## نقاط پایانی

یک خاصیت مفید محلول پتاسیم پرمنگنات رنگ ارغوانی تند آن است که کافی است تا به عنوان یک شناساگر برای اکثر تیتراسیونها عمل کند. حجمی به کمی ۰٫۰۱ تا ۰٫۰۲ mL از محلول ۰٫۰۲ M، رنگی قابل تشخیص به ۱۰۰ mL آب می‌دهد. در صورتی‌که محلول پرمنگنات خیلی رقیق باشد، دی‌فنیل‌آمین سولفونیک اسید یا کمپلکس ۱، ۱۰ـفنانترولین آهن (II) (جدول ۱۶-۲) نقطهٔ پایانی تیزی در اختیار می‌گذارد.

نقطهٔ پایانی پرمنگنات دائمی نیست، زیرا یون پرمنگنات اضافی به‌کندی با غلظت نسبتاً زیاد یونهای منگنز (II)ی موجود در نقطهٔ پایانی واکنش می‌دهد.



$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 5MnO_2(s) + 4H^+$$

ثابت تعادل این واکنش حدود $10^{47}$ است که نشان می‌دهد غلظت *تعادلی* یون پرمنگنات حتی در محیط به‌شدت اسیدی، بسیار کوچک است. خوشبختانه، سرعتی که در آن این واکنش به تعادل می‌رسد به حدّی کند است که نقطهٔ پایانی تنها به‌تدریج طی حدود ۳۰ ثانیه محو می‌شود.

محلول سریم (IV) نارنجی زرد است ولی رنگ آن به حد کافی تند نیست تا به‌عنوان شناساگر در تیتراسیون عمل کند. چند شناساگر اکسایش /کاهش برای تیتراسیون با محلول استاندارد سریم (IV) موجود است. متداولترین این شناساگرها، کمپلکس آهن (II)ی ۱، ۱۰ـفنانترولین یا یکی از مشتقات استخلافی آن است (جدول ۱۶-۲).

## تهیه و پایداری محلولهای استاندارد

محلولهای آبی پرمنگنات کاملاً پایدار نیستند، زیرا یون تمایل دارد آب را اکسید کند:



$$4MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow 4MnO_2(s) + 3O_2(g) + 4OH^-$$

گرچه ثابت تعادل این واکنش نشان می‌دهد که محصولات مرجع‌اند، ولی چنانچه محلولهای پرمنگنات با دقّت تهیه شوند، پایداری مناسبی دارند، زیرا واکنش تجزیه کند است. این واکنش با نور، گرما، اسیدها، بازها، منگنز (II) و منگنزدیوکسید کاتالیزور می‌شود.

محلولهای نسبتاً پایدار یون پرمنگنات را می‌توان تهیه کرد، در صورتی که آثار این کاتالیزورها، به‌ویژه منگنزدیوکسید به‌حل رسانده شود. منگنزدیوکسید حتی در خالصترین پتاسیم پرمنگنات جامد یک آلوده‌کننده است. مضافاً این ترکیب در محلولهای تازه تهیه شدهٔ واکنشگر، در اثر واکنش یون پرمنگنات با مواد آلی و گرد و غبار موجود در آبی که برای تهیهٔ محلول به‌کار می‌رود، تشکیل می‌شود. خارج‌کردن منگنزدیوکسید با صاف‌کردن قبل از استانداردکردن، پایداری محلولهای استاندارد را به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. قبل از

صاف‌کردن اجازه می‌دهند محلول واکنشگر برای حدود ۲۴ ساعت بایستد یا برای مدتی کوتاه گرما می‌دهند تا اکسایش گونه‌های آبی را که معمولاً به مقادیر کمی در آب مقطر یا یون زدوده حضور دارند سرعت بخشند. کاغذ را نمی‌توان برای صاف‌کردن به‌کار برد، زیرا که یون پرمنگنات با آن واکنش می‌دهد و منگنزدیوکسید زیادتری تشکیل می‌شود.

محلولهای پرمنگنات استانداردشده را باید در تاریکی نگه داشت. در صورتی که جامدی در محلول یا روی دیوارهٔ بطری ذخیره مشاهده شود، به صاف‌کردن و استانداردکردن مجدد نیاز دارد. در هر صورت استانداردکردن مجدد هر یک یا دو هفته برای احتیاط خوب است.

---

**محلولهای پرمنگنات در صورتی پایداری متوسطی دارند که عاری از منگنزدیوکسید شوند و در ظرف تیره‌ای ذخیره گردند.**

---

محلولهای حاوی پرمنگنات استاندارد اضافی نباید هرگز گرما داده شوند، زیرا با اکسیدکردن آب تجزیه می‌شوند. این تجزیه را نمی‌توان با یک محلول شاهد جبران کرد. از طرف دیگر، می‌توان محلولهای اسیدی داغ کاهنده‌ها را با پرمنگنات بدون خطا تیتر کرد، مشروط بر اینکه واکنشگر به‌کندی اضافه شود به‌نحوی که مقادیر اضافی زیادی انباشته نشود.

**مثال ۱۷ـ۲**

توضیح دهید چگونه می‌توانید L ۲٫۰ محلول تقریباً M ۰٫۰۱۰ از $KMnO_4$ (۱۵۸٫۰۳ g/mol) تهیه کنید.

$$\text{جرم } KMnO_4 \text{ موردنیاز} = ۲٫۰\ \text{L} \times ۰٫۰۱۰ \frac{\text{mol } KMnO_4}{\text{L}} \times \frac{۱۵۸٫۰۳\ \text{g } KMnO_4}{\text{mol } KMnO_4} = ۳٫۱۶\ \text{g}$$

حدود g ۳٫۲ از $KMnO_4$ را در کمی آب حل کنید. بعد از کامل‌شدن انحلال، آب بیفزایید تا حجم به حدود L ۲٫۰ برسد محلول را برای مدتی کوتاه تا جوشیدن گرما دهید و بگذارید بایستد تا خنک شود. از درون بوتهٔ صافی شیشه‌ای صاف و در بطری تمیز تیره‌ای نگه‌دارید.

ترکیباتی که بیشترین کاربرد را برای تهیهٔ سریم (IV) دارند در جدول ۱۷ـ۴ فهرست شده‌اند. سریم آمونیوم نیترات با خلوص استاندارد اولیه به‌طور تجارتی موجود است و می‌تواند برای تهیهٔ محلولهای کاتیون با توزین مستقیم به‌کار رود. اکثراً، سریم (IV) آمونیوم نیترات یا سریک هیدروکسید با خلوص واکنشگری ارزانتر برای تهیهٔ محلولهای به‌کار می‌روند و متعاقباً استاندارد می‌شوند. در هر حال، واکنشگر در محلولی حل می‌شود که حداقل M ۰٫۱ نسبت به $H_2SO_4$

**جدول ۱۷ـ۴ ترکیبات سریم (IV) سفید تجزیه‌ای**

| نام | فرمول | جرم مولکولی |
| --- | --- | --- |
| سریم (IV) آمونیوم نیترات | $Ce(NO_3)_4.2NH_4NO_3$ | ۵۴۸٫۲ |
| سریم (IV) آمونیوم سولفات | $Ce(SO_4)_2.2(NH_4)_2SO_4.2H_2O$ | ۶۳۲٫۶ |
| سریم (IV) هیدروکسید | $Ce(OH)_4$ | ۲۰۸٫۱ |
| سریم (IV) هیدروژن سولفات | $Ce(HSO_4)_4$ | ۵۲۸٫۴ |

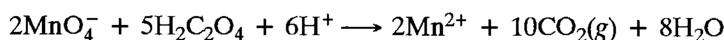
است تا از رسوب نمکهای بازی جلوگیری کند.

محلولهای سولفوریک اسیدی سریم (IV) به طور قابل توجهی پایدارند و می‌توانند برای ماهها یا گرمادادن در $100\,^\circ C$ برای مدتی طولانی بدون تغییر در غلظت نگهداری شوند.

## استانداردهای اولیه

چند استاندارد اولیهٔ عالی برای استانداردکردن محلولهای پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV) موجود است.

**سدیم اکسالات.** سدیم اکسالات به طور گسترده‌ای برای استانداردکردن محلولهای پرمنگنات و سریم (IV) به‌کار می‌رود. یون اکسالات در محلولهای اسیدی به اسید تفکیک‌نشده تبدیل می‌شود. لذا، واکنش آن با پرمنگنات را می‌توان به صورت زیر نوشت

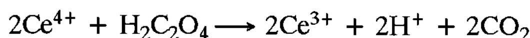


$$2MnO_4^- + 5H_2C_2O_4 + 6H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2(g) + 8H_2O$$

محصولات اکسایش یکسانی با سریم (IV) تشکیل می‌شود.

---

**واکنش بین $Ce^{4+}$ و $H_2C_2O_4$ به‌صورت زیر است**



$$2Ce^{4+} + H_2C_2O_4 \longrightarrow 2Ce^{3+} + 2H^+ + 2CO_2$$

---

واکنش بین یون پرمنگنات و اکسالیک اسید پیچیده است و حتی در دمای بالا به کُندی پیش می‌رود مگر اینکه منگنز (II) به عنوان کاتالیزور حضور داشته باشد. لذا، هنگامی‌که اولین چند میلی‌لیتر پرمنگنات استاندارد به محلول داغی از اکسالیک اسید اضافه می‌شود، به چند ثانیه نیاز دارد تا رنگ یون پرمنگنات ناپدید شود. مع‌ذالک، با زیادشدن غلظت منگنز (II)، در نتیجهٔ خود کاتالیزوری (صفحهٔ رنگی ۱۷ را ببینید)، واکنش با سرعت بیشتر و بیشتری پیش می‌رود.

مشاهده شده است که چنانچه محلولهای سدیم اکسالات در $60\,^\circ C$ تا $90\,^\circ C$ تیتر شوند، مصرف پرمنگنات ۰٫۱٪ تا ۰٫۴٪ کمتر از مقدار نظری است که به اکسایش قسمتی از اکسالیک

---

**خودکاتالیزوری نوعی کاتالیزکردن است که در آن محصول واکنش، واکنش را کاتالیز می‌کند. این پدیده باعث می‌شود که سرعت واکنش با زمان زیاد شود.**

---

اسید با هوا نسبت داده می‌شود. از این مقدار خطای کوچک می‌توان با افزایش ٪۹۰ تا ٪۹۵ مقدار پرمنگنات نظری به محلول سرد اکسالات جلوگیری کرد. بعد از اینکه پرمنگنات اضافه‌شده به طور کامل مصرف شد (که با ناپدیدشدن رنگ نشان داده می‌شود)، محلول را تا حدود $60\,^{\circ}C$ گرما می‌دهند و تا رنگ صورتی که برای حدود ۳۰ ثانیه باقی بماند، تیتر می‌کنند. عیب این روش این است که به دانستن قبلی غلظت تقریبی پرمنگنات نیاز است تا بتوان حجم اولیهٔ مناسبی از آن‌را افزود. برای اکثر مقاصد، تیتراسیون مستقیم محلول اکسالیک اسید داغ داده‌های کافی (معمولاً ٪۰٫۲ تا ٪۰٫۳ زیاد) در اختیار می‌گذارد. چنانچه به صحّت بیشتری نیاز باشد، تیتراسیون مستقیمی از محلول داغ قسمتی از استاندارد اولیه را می‌تون انجام داد و متعاقب آن تیتراسیون دو یا سه حجم دیگر از استاندارد را که در آنها محلول تا انتهای تیتراسیون گرم نمی‌شود تکرار کرد.

استانداردکردن سریم (IV) در مقابل سدیم اکسالات معمولاً در $50\,^{\circ}C$ در محلول هیدروکلریک اسید حاوی یُد مونوکلرید به عنوان کاتالیزور انجام می‌شود.

### مثال ۱۷ـ۳

در نظر داریم محلول در مثال ۱۷ـ۲ را در مقابل $Na_2C_2O_4$ خالص (۱۳۴٫۰۰ g/mol) استاندارد کنیم. چنانچه بخواهیم بین ۳۰ و ۴۵ mL واکنشگر برای استانداردکردن به‌کار بریم، چه گستره‌ای از جرمهای استاندارد اولیه را باید وزن کنیم؟ برای تیتراسیون ۳۰ میلی‌لیتری

$$\text{مقدار } KMnO_4 = 30\ \cancel{mL\ KMnO_4} \times 0.010\ \frac{mmol\ KMnO_4}{\cancel{mL\ KMnO_4}} = 0.30\ mmol\ KMnO_4$$

$$\text{جرم } Na_2C_2O_4 = 0.30\ \cancel{mmol\ KMnO_4} \times \frac{5\ \cancel{mmol\ Na_2C_2O_4}}{2\ \cancel{mmol\ KMnO_4}} \times 0.134\ \frac{g\ Na_2C_2O_4}{\cancel{mmol\ Na_2C_2O_4}} = 0.101\ g\ Na_2C_2O_4$$

چنانچه به همین نحو عمل کنیم، برای تیتراسیون ۴۵ میلی‌لیتری داریم

$$\text{جرم } Na_2C_2O_4 = 45 \times 0.010 \times \frac{5}{2} \times 0.134 = 0.151\ g\ Na_2C_2O_4$$

لذا، باید بین ۱۰ر۰ و g ۱۵ر۰ نمونه از استاندارد اولیه وزن کنیم.

### مثال ۱۷ـ۴

دقیقاً mL ۳۳٫۳۱ از محلول در مثال ۱۷ـ۲ برای تیتراسیون g ۱۲۷۸ر۰ نمونهٔ استاندارد اولیـهٔ $Na_2C_2O_4$ مصرف شد. مولاریتهٔ واکنشگر $KMnO_4$ چه بود؟

$$\text{مقدار } Na_2C_2O_4 = ۰٫۱۲۷۸\,g\ \cancel{Na_2C_2O_4} \times \frac{۱\ mmol\ Na_2C_2O_4}{۰٫۱۳۴۰۰\ g\ \cancel{Na_2C_2O_4}}$$

$$= ۰٫۹۵۳۷۳\ mmol\ Na_2C_2O_4$$

$$c_{KMnO_4} = ۰٫۹۵۳۷۳\ \cancel{mmol\ Na_2C_2O_4} \times \frac{۲\ mmol\ KMnO_4}{۵\ \cancel{mmol\ Na_2C_2O_4}} \times \frac{۱}{۳۳٫۳۱\ mL\ KMnO_4}$$
$$= ۰٫۰۱۱۴۵\,M$$

## کاربرد محلولهای پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV)

برخی ازکاربردهای زیاد محلولهای پرمنگنات و سریم (IV) در اندازه‌گیریهای حجمی گونه‌های معدنی در جدول ۱۷ـ۵ آمده است. هر دو واکنشگر در تعیین ترکیبات آلی دارای گروههای عاملی اکسیدپذیر نیز به‌کار برده شده‌اند.

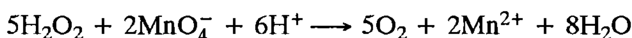
---

**محلولهای $KMnO_4$ و $Ce^{4+}$ را همچنین می‌توان با سیستم آهنی الکترولیتی یا با پتاسیم یدید استاندارد کرد.**

---

### مثال ۱۷ـ۵

محلولهای آبی حاوی تقریباً ٪۳ (w/w) از $H_2O_2$ در داروخانه‌ها به عنوان ضدعفونی‌کننده بـه فروش می‌رسند. روشی برای تعیین میزان پروکسید چنین ترکیبی با استفاده از محلول استاندارد تشریح‌شده در مثالهای ۱۷ـ۳ و ۱۷ـ۴ پیشنهاد کنید. فرض کنید که درنظر دارید بین ۳۵ و mL ۴۵ از واکنشگر برای تیتراسیون مصرف کنید. واکنش چنین است



$$5H_2O_2 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

مقدار $KMnO_4$ در ۳۵ تا mL ۴۵ از واکنشگر مقادیر زیر قرار دارد

جدول ۱۷ـ۵ برخی از کاربردهای پتاسیم پرمنگنات و سریم (IV) در محلول اسیدی

| آنالیت | نیم‌واکنش | شرایط ویژه |
|---|---|---|
| Sn | $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$ | پیش‌کاهش با Zn |
| $H_2O_2$ | $H_2O_2 \rightleftharpoons O_2(g) + 2H^+ + 2e^-$ | |
| Fe | $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ | پیش کاهش با $ZnCl_2$ یا با کاهندهٔ جونز یا والدن |
| $Fe(CN)_6^{4-}$ | $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ | |
| V | $VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^-$ | پیش کاهش با ملغمهٔ Bi یا $SO_2$ |
| Mo | $Mo^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons MoO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$ | پیش کاهش با کاهندهٔ جونز |
| W | $W^{3+} + 4H_2O \rightleftharpoons WO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^-$ | پیش کاهش با Zn یا Cd |
| U | $U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$ | پیش کاهش با کاهندهٔ جونز |
| Ti | $Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$ | پیش کاهش با کاهندهٔ جونز |
| $H_2C_2O_4$ | $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ | |
| Co, Zn, Ca, Mg, Ag, Pb | $H_2C_2O_4 \rightleftharpoons 2CO_2 + 2H^+ + 2e^-$ | اکسالاتهای فلزی کم‌محلول صاف، شسته و در اسید حل می‌شود، اکسالیک اسید آزادشده تیتر می‌شود. |
| $HNO_2$ | $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$ | زمان واکنش ۱۵ دقیقه؛ $KMnO_4$ اضافی تیتراسیون معکوس می‌شود. |
| K | $K_2NaCo(NO_2)_6 + 6H_2O \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NO_3^- + 12H^+ + 2K^+ + Na^+ + 11e^-$ | به‌صورت $K_2NaCo(NO_2)_6$ رسوب، صاف و در $KMnO_4$ حل می‌شود؛ $KMnO_4$ اضافی تیتراسیون معکوس می‌شود. |
| Na | $U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$ | به‌صورت $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9$ رسوب، صاف، شسته و حل می‌شود؛ U به‌صورت بالا تعیین می‌شود. |

$$\text{مقدار } KMnO_4 = ۳۵ \text{ mL KMnO}_4 \times ۰٫۰۱۱۴۵ \frac{\text{mmol KMnO}_4}{\text{mL KMnO}_4}$$

$$= ۰٫۴۰۱ \text{ mmol KMnO}_4$$

و

$$\text{مقدار } KMnO_4 = ۴۵ \times ۰٫۰۱۱۴۵ = ۰٫۵۱۵ \text{ mmol KMnO}_4$$

مقادیر $H_2O_2$ی مصرف‌شده با این مقادیر از $KMnO_4$ عبارت است از

$$\text{مقدار } H_2O_2 = ۰٫۴۰۱ \text{ mmol KMnO}_4 \times \frac{۵ \text{ mmol } H_2O_2}{۲ \text{ mmol } MnO_4^-} = ۱٫۰۰ \text{ mmol } H_2O_2$$

و

$$\text{مقدار } H_2O_2 = ۰٫۵۱۵ \times \frac{۵}{۲} = ۱٫۲۹ \text{ mmol } H_2O_2$$

بنابراین، نیاز داریم نمونه‌ای برداریم که حاوی از ۱٫۰۰ تا ۱٫۲۹ $\text{mmol } H_2O_2$ باشد.

$$\text{جرم نمونه} = ۱٫۰۰ \text{ mmol } H_2O_2 \times ۰٫۰۳۴۰۱ \frac{\text{g } H_2O_2}{\text{mmol } H_2O_2} \times \frac{۱۰۰ \text{ g نمونه}}{۳ \text{ g } H_2O_2} = ۱٫۱ \text{ g نمونه}$$

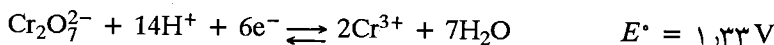
تا

$$\text{جرم نمونه} = ۱٫۲۹ \times ۰٫۰۳۴۰۱ \times \frac{۱۰۰}{۳} = ۱٫۵ \text{ g نمونه}$$

لذا باید نمونه‌های ۱٫۱ تا ۱٫۵ گرمی برداریم. این نمونه‌ها را باید با آبی که قبل از تیتراسیون با $H_2SO_4$ کمی اسیدی شده است به حجم ۷۵ تا ۱۰۰ mL برسانیم.

### ۱۷ ج ـ ۲. پتاسیم دی‌کرومات

یون دی‌کرومات در کاربردهای تجزیه‌ای خود به یون کروم (III) کاهیده می‌شود:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^\circ = ۱٫۳۳ \text{ V}$$

تیتراسیونهای با دی‌کرومات اغلب در محلولهایی انجام می‌شوند که نسبت به هیدروکلریک اسید یا سولفوریک اسید تقریباً ۱ M هستند. پتانسیل فرمال نیم‌واکنش در این محیطها ۱٫۰ تا ۱٫۱ V است.

محلولهای پتاسیم دی‌کرومات به طور نامحدودی پایدارند، می‌توانند بدون تجزیه‌شدن جوشانده شوند و با هیدروکلریک اسید واکنش نمی‌دهند. مضافاً، واکنشگر با خلوص استاندارد اولیه به طور تجارتی با قیمت مناسب موجود است. عیب پتاسیم دی‌کرومات در مقایسه با سریم (IV) یا یون پرمنگنات، پتانسیل الکترود کمتر آن و کندی واکنش آن با برخی از واکنشگرهای کاهنده است.

#### تهیه، خواص و کاربرد محلولهای دی‌کرومات

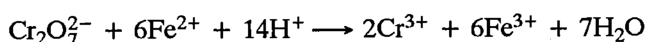
برای اکثر اهداف، پتاسیم‌دی‌کرومات با خلوص واکنشگری به اندازهٔ کافی خالص است تا تهیهٔ

محلولهای استاندارد را ممکن سازد؛ جسم جامد را قبل از توزین به‌سادگی در $150\,^{\circ}C$ تا $200\,^{\circ}C$ خشک می‌کنند.

شدت رنگ نارنجی محلول دی‌کرومات برای استفاده در آشکارسازی نقطهٔ پایانی کافی نیست. مع‌ذالک، دی‌فنیل آمین سولفونیک اسید، (جدول ۱۶ـ۲) شناساگری عالی برای تیتراسیونهای با این واکنشگر است. شکل اکسیدهٔ شناساگر بنفش و شکل کاهیدهٔ آن اساساً بی‌رنگ است؛ لذا تغییر رنگ مشاهده‌شده در تیتراسیون مستقیم از سبز کرم (III) به بنفش است.

## کاربرد محلولهای پتاسیم دی‌کرومات

کاربرد عمدهٔ دی‌کرومات برای تیتراسیون حجمی آهن (II) مبتنی بر واکنش زیر است



$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$$

این تیتراسیون اغلب در حضور غلظت متوسطی از هیدروکلریک اسید انجام می‌شود.

واکنش دی‌کرومات با آهن (II) به طور وسیعی برای تعیین غیرمستقیم تعداد زیادی از عوامل اکسنده به‌کار رفته است. در این کاربردها، مقدار اضافی معلومی از محلول آهن (II) به محلول اسیدی آنالیت افزوده می‌شود. آهن (II) اضافی با پتاسیم دی‌کرومات (بخش ۱۷ـب ـ ۱) تیتراسیون معکوس می‌شود. استانداردکردن محلول آهن (II) توسط تیتراسیون با دی‌کرومات همزمان با تجزیه انجام می‌شود، زیرا محلولهای آهن (II) تمایل دارند با هوا اکسید شوند. این روش برای تعین یونهای نیترات، کلرات، پرمنگنات و دی‌کرومات و همچنین پروکسیدهای آلی و چند عامل اکسندهٔ دیگر به‌کار رفته است.

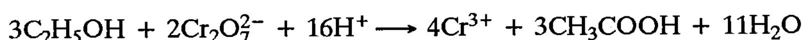
---

**محلولهای استاندارد $K_2Cr_2O_7$ این مزیت را دارند که به طور نامحدود پایدارند HCl را اکسید نمی‌کنند. مضافاً، این جسم با خلوص استاندارد اولیه و ارزان و به طور تجارتی موجود است.**

---

### مثال ۱۷ـ۶

نمونهٔ ۵٫۰۰ میلی‌لیتری از نوشابه‌ای در بالن حجم‌سنجی تا $1{,}000\ L$ رقیق شد. اتانول $(C_2H_5OH)$ در حجم ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از محلول رقیق‌شده به درون $50{,}00\ mL$ از $0{,}02000\ M\ K_2Cr_2O_7$ تقطیر و با گرم‌کردن به استیک اسید اکسید شد. واکنش به صورت زیر است،



$$3C_2H_5OH + 2Cr_2O_7^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 4Cr^{3+} + 3CH_3COOH + 11H_2O$$

بعد از سردکردن، $20{,}00\ mL$ از $0{,}1253\ M\ Fe^{2+}$ با پی‌پت به درون بالن اضافه شد. سپس

اضافی $Fe^{2+}$ با ۷٫۴۶ mL از محلول استاندارد $K_2Cr_2O_7$ تا نقطهٔ پایانی دی‌فنیل آمین سولفونیک اسید تیتر شد. درصد (w/v) $C_2H_5OH$ (۴۶٫۰۷ g/mol) را در نوشابه محاسبه کنید.

مقدار کل $K_2Cr_2O_7$ = (۵۰٫۰۰ + ۷٫۴۶) $\text{mL}\ \cancel{K_2Cr_2O_7}$ × ۰٫۰۲۰۰۰ $\dfrac{\text{mmol}\ K_2Cr_2O_7}{\text{mL}\ \cancel{K_2Cr_2O_7}}$

= ۱٫۱۴۹۲ mmol $K_2Cr_2O_7$

مقدار $K_2Cr_2O_7$ مصرف‌شده با $Fe^{2+}$ = ۲۰٫۰۰ $\cancel{\text{mL}\ Fe^{2+}}$ × ۰٫۱۲۵۳ $\dfrac{\cancel{\text{mmol}\ Fe^{2+}}}{\cancel{\text{mL}\ Fe^{2+}}}$

× $\dfrac{\text{۱ mmol}\ K_2Cr_2O_7}{\text{۶ mmol}\ Fe^{2+}}$ = ۰٫۴۱۷۶۷ mmol $K_2Cr_2O_7$

مقدار $K_2Cr_2O_7$ مصرف‌شده با $C_2H_5OH$ = (۱٫۱۴۹۲ − ۰٫۴۱۷۶۷) mmol $K_2Cr_2O_7$

= ۰٫۷۳۱۵۳ mmol $K_2Cr_2O_7$

جرم $C_2H_5OH$ = ۰٫۷۳۱۵۳ $\cancel{\text{mmol}\ K_2Cr_2O_7}$ × $\dfrac{\text{۳ }\cancel{\text{mmol}\ C_2H_5OH}}{\text{۲ mmol}\ K_2Cr_2O_7}$

× ۰٫۰۴۶۰۷ $\dfrac{\text{g}\ C_2H_5OH}{\cancel{\text{mmol}\ C_2H_5OH}}$ = ۰٫۰۵۰۵۵۲ g $C_2H_5OH$

درصد $C_2H_5OH$ = $\dfrac{\text{۰٫۰۵۰۵۵۲ g}\ C_2H_5OH}{\text{۵٫۰۰ mL نمونه × ۲۵٫۰۰ mL/۱۰۰۰ mL}}$ × ۱۰۰٪

= ۴۰٫۴۴٪ = ۴۰٫۴٪ $C_2H_5OH$

## ۱۷ ج ـ ۳. یُد

محلولهای یُد عوامل اکسندهٔ ضعیفی هستند که برای تعیین کاهنده‌های قوی به‌کار می‌روند. دقیقترین توصیف نیم‌واکنش یُد در این کاربردها به صورت زیر است



$$I_3^- + 2e^- \longrightarrow 3I^- \qquad E^\circ = \text{۰٫۵۳۶ V}$$

که در آن $I_3^-$ یون تری‌یدید است.

محلولهای استاندارد یُد در مقایسه با سایر اکسنده‌هایی که تاکنون بررسی کرده‌ایم، به‌علت پتانسیل الکترود عمدتاً کوچکتر زوج $I_3^-/I^-$، کاربرد نسبتاً محدودی دارند. مع‌ذالک، بعضی مواقع این پتانسیل پایین یک مزیت است، زیرا درجه‌ای از گزینش‌پذیری را فراهم می‌کند که

تعیین عوامل کاهندهٔ قوی را در حضور عوامل کاهندهٔ ضعیف ممکن می‌سازد. یک مزیت عمدهٔ یُد فراهم‌بودن یک شناساگر حساس و برگشت‌پذیر برای تیتراسیونهای آن است. از طرف دیگر، محلولهای یُد پایدار نیستند و باید به طور منظم استاندارد مجدد شوند.

## تهیه و خواص محلولهای یُد

ید در آب خیلی حل نمی‌شود (~۰٫۰۰۱ M). برای به دست آوردن محلولهای با غلظت تجزیه‌ای مفید عنصر، یُد را معمولاً در محلولهای نسبتاً غلیظ پتاسیم یدید حل می‌کنند. یُد در این محیط در نتیجهٔ واکنش زیر به طور قابل قبولی حل می‌شود:



$$I_2(\sigma) + I^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad K = ۷٫۱ \times ۱۰^{۲}$$

---

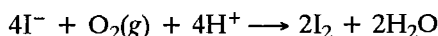
**محلولهای تهیه‌شده از حل‌کردن یُد در محلول غلیظی از پتاسیم یدید را *محلولهای تری یدید* می‌نامند. مع‌ذالک، در عمل این محلولها را *محلولهای یُد* می‌نامند، زیرا این اصطلاح رفتار استوکیومتری این محلولها را در نظر می‌گیرد ( $I_2 + 2e^- \rightarrow 2I^-$ ).**

---

یُد تنها به‌کندی در محلولهای پتاسیم یدید، به‌ویژه اگر غلظت یُد کم باشد، حل می‌شود. برای اطمینان از انحلال کامل، یُد را همیشه در حجم کوچکی از پتاسیم یدید غلیظ حل می‌کنند، و دقت لازم را به عمل می‌آورند تا از رقیق‌کردن محلول تا ناپدیدشدن آخرین آثار یُد جامد خودداری کنند. در غیر این صورت، مولاریتهٔ محلول به‌تدریج با زمان افزایش می‌یابد. این مشکل را می‌توان با صاف‌کردن محلول از درون یک بوتهٔ شیشه صافی قبل از استانداردکردن حل کرد.

محلولهای یُد به چند دلیل فاقد پایداری‌اند؛ یک دلیل فرّاریت جسم جامد است. اتلاف یُد از یک ظرف باز حتی در حضور مقداری اضافی از یون یدید، در زمانی نسبتاً کوتاه روی می‌دهد. علاوه بر این، یُد به‌کندی بر اکثر مواد آلی حمله می‌کند. در نتیجه، هیچ‌گاه از درپوشهای چوب‌پنبه‌ای یا لاستیکی برای بستن ظرفهای حاوی واکنشگر استفاده نمی‌شود و باید احتیاط لازم به عمل آید تا از تماس محلول با گرد و غبار و بخارات مواد آلی جلوگیری شود.

اکسایش یون یدید با هوا نیز باعث تغییراتی در مولاریتهٔ محلول یُد می‌شود:



$$4I^- + O_2(g) + 4H^+ \longrightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

برعکس سایر آثار، این واکنش باعث افزایش مولاریتهٔ یُد می‌شود. اکسایش با هوا توسط اسیدها، گرما و نور افزایش می‌یابد.

### استانداردکردن و کاربرد محلولهای یُد

محلولهای یُد را می‌توان در مقابل سدیم تیوسولفات بی‌آب یا باریم تیوسولفات تک آبه که هر دو به طور تجارتی موجودند، استاندارد کرد. واکنش بین یُد و سدیم تیوسولفات به طور مفصل در بخش ۱۷ ب ـ ۲ بحث شد. محلولهای یُد اغلب در مقابل محلولهای سدیم تیوسولفاتی استاندارد می‌شوند که خود در مقابل پتاسیم یدات یا پتاسیم دی‌کرومات (بخش ۱۷ ب ـ ۲) استاندارد شده‌اند.

روشهایی که یُد را به عنوان عامل اکسنده مورد استفاده قرار می‌دهند در جدول ۱۷ـ۶ جمع‌بندی شده‌اند.

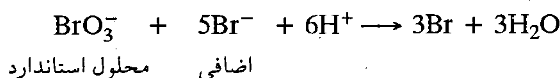
## ۱۷ ج ـ ۴. پتاسیم برمات به‌عنوان منبع برم

پتاسیم برمات استاندارد اولیه از منابع تجارتی موجود است و می‌تواند مستقیماً برای تهیهٔ محلولهای استانداردی به‌کار رود که به طور نامحدود پایدارند. تیتراسیونهای مستقیم با پتاسیم برمات نسبتاً محدودند. در عوض، واکنشگر یک منبع مناسب و پایدار با کاربرد گسترده از برم است [۴]. در این کاربرد، مقدار اضافی نامعلومی از پتاسیم برمید را به محلولی اسیدی از آنالیت می‌افزایند. واردکردن حجم معلومی از پتاسیم برمات استاندارد، به تولید کمیتی استوکیومتری از برم منجر می‌شود:

**جدول ۱۷ـ۶ برخی از کاربردهای محلول ید**

| جسم مورد تجزیه | نیم‌واکنش |
|---|---|
| As | $H_3AsO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$ |
| Sb | $H_3SbO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_3SbO_4 + 2H^+ + 2e^-$ |
| Sn | $Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$ |
| $H_2S$ | $H_2S \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2e^-$ |
| $SO_2$ | $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-$ |
| $S_2O_3^{2-}$ | $2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons S_4O_6^{2-} + 2e^-$ |
| $N_2H_4$ | $N_2H_4 \rightleftharpoons N_2(g) + 4H^+ + 4e^-$ |
| آسکوربیک اسید | $C_6H_8O_6 \rightleftharpoons C_6H_6O_6 + 2H^+ + 2e^-$ |

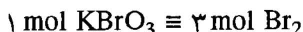
* برای ساختار آسکوربیک اسید بخش ۲۹ ج ـ ۳ را ببینید.



$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br + 3H_2O$$

محلول استاندارد　　اضافی

این تولید غیرمستقیم، مشکل استفاده از محلولهای استاندارد برم را که فاقد پایداری‌اند، برطرف می‌سازد

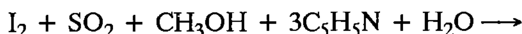


$$1\ mol\ KBrO_3 \equiv 3\ mol\ Br_2$$

**نکتهٔ ۱۷ـ۱**

**واکنشگر کارل فیشر برای تعیین آب**

یکی از مهمترین روشهای تیترسنجی، نوعی از محلول استاندارد یُد به نام *واکنشگر کارل فیشر* را برای تعیین آب، به‌ویژه در مواد آلی به‌کار می‌برد. واکنشگر کارل فیشر متشکل از یُد، پیریدین و گوگرد دیوکسید به نسبت ۱ به ۳ به ۱۰ است که در متانول حل شده است. قدرت واکنشگر با میزان یُد آن تعیین می‌شود. واکنش آن با آب توسط واکنش زیر تشریح می‌شود:



$$I_2 + SO_2 + CH_3OH + 3C_5H_5N + H_2O \longrightarrow$$



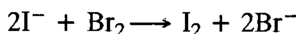
$$2C_5H_5NH^+I^- + C_5H_5NH^+SO_4CH_3^-$$

در اینجا یُد به یدید کاهیده و گوگرد دیوکسید به کمپلکسی از یون سولفات اکسید می‌شود؛ برای پیشرفت واکنش آب مورد نیاز است. نقطهٔ پایانی را می‌توان با چشم مبتنی بر رنگ قهوه‌ای واکنشگر اضافی آشکار ساخت، ولی معمولاً با اندازه‌گیریهای الکتروآنالیتیکی تعیین می‌شود. استانداردکردن متناوب با تیتراسیون محلولهای استاندارد آب در متانول یا سدیم تارترات تک آبهٔ با خلوص استاندارد اولیه انجام می‌شود.

چند سازندهٔ دستگاه، دستگاههای نیم‌خودکار یا خودکار برای تعیین آب در تعداد زیادی از انواع نمونه‌ها با تیتراسیون کارل فیشر عرضه کرده‌اند. تعیین آب با این گونه دستگاه، یکی از روشهای تجزیه‌ای متداول در آزمایشگاههای صنعتی است.

کاربرد عمدهٔ پتاسیم برمات استاندارد برای تعیین ترکیبات آلی است که با برم واکنش می‌دهند. تعدادی از این واکنشها به اندازهٔ کافی سریع‌اند که تیتراسیون مستقیم را ممکن می‌سازند. در عوض، مقدار اضافی معلومی از برمات استاندارد را به محلولی که حاوی نمونه

به اضافهٔ مقداری اضافی معلومی از برمات استاندارد را به محلولی که حاوی نمونه به اضافهٔ مقدارِ اضافی از پتاسیم برمید است، می‌افزایند. بعد از اسیدی‌کردن، اجازه می‌دهند مخلوط در ظرفی شیشه‌ای با درپوش شیشه‌ای بایستد تا اینکه واکنش برم با آنالیت کامل به نظر آید. برای اندازه‌گیری برم اضافی، مقدار نامعلومی از پتاسیم یدید می‌افزایند تا برم اضافی را به ید تبدیل کند:



$$2I^- + Br_2 \longrightarrow I_2 + 2Br^-$$

سپس ید آزادشده را با سدیم تیوسولفات استاندارد تیتر می‌کنند (معادلهٔ ۱۷ـ۱).

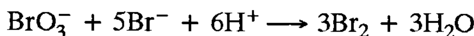
برم با واکنش استخلافی یا افزایشی به درون یک مولکول آلی وارد می‌شود.

## واکنشهای استخلافی

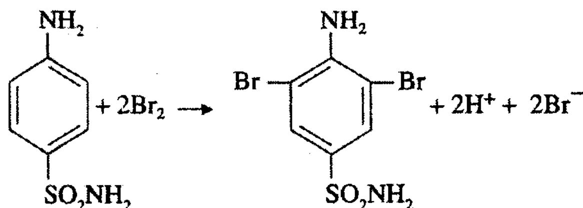
استخلاف هالوژنی شامل جانشینی هیدروژن در یک حلقهٔ آروماتیک با یک هالوژن است. روشهای استخلافی به طور موفقیت‌آمیز در تعیین ترکیبات آروماتیک، به‌ویژه آمینها و فنولهایی به‌کار رفته‌اند که گروههای قوی هدایت‌کننده به موقعیتهای ارتو ـ پارا دارند.

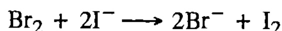
### مثال ۱۷ـ۷

نمونهٔ ۲۹۸۱ر۰ گرمی از یک گرد آنتی‌بیوتیک حاوی سولفانیل‌آمید در HCl حل و محلول تا mL ۰ر۱۰۰ رقیق شد. یک حجم ۰۰ر۲۰ میلی‌لیتری به درون یک بالن درپوش‌دار منتقل و mL ۰۰ر۲۵ از $KBrO_3$ M ۱۷۶۷ر۰ اضافه شد. حدود g ۱۰ از KBr برای تشکیل $Br_2$ اضافه شد که سولفانیل‌آمید در نمونه را برم‌دار کرد. بعد از ۱۰ دقیقه، مقداری اضافی از KI اضافه و یُد آزادشده با mL ۹۲ر۱۲ از سدیم تیوسولفات M ۱۲۱۵ر۰ تیتر شد. واکنشها عبارت‌اند از

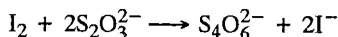


$$BrO_3^- + 5Br^- + 6H^+ \longrightarrow 3Br_2 + 3H_2O$$



$$Br_2 + 2I^- \longrightarrow 2Br^- + I_2 \qquad \text{(اضافی KI)}$$



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2I^-$$

درصد $NH_2C_6H_4SO_2NH_2$ (۱۷۲٫۲۱ g/mol) را در گرد محاسبه کنید

$$\text{مقدار کل } Br_2 = ۲۵٫۰۰ \text{ mL KBrO}_3 \times ۰٫۰۱۷۶۷ \frac{\text{mmol KBrO}_3}{\text{mL KBrO}_3} \times \frac{۳ \text{ mmol Br}_2}{\text{mmol KBrO}_3}$$

$$= ۱٫۳۲۵۲۵ \text{ mmol Br}_2$$

سپس مقدار $Br_2$ اضافه بر مقدار لازم برای برم‌دارکردن آنالیت را محاسبه می‌کنیم.

$$\text{مقدار اضافی } Br_2 = \text{مقدار } I_2 = ۱۲٫۹۲ \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \times ۰٫۱۲۱۵ \frac{\text{mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}{\text{mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$$

$$\times \frac{۱ \text{ mmol I}_2}{۲ \text{ mmol Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = ۰٫۷۸۴۸۹ \text{ mmol Br}_2$$

مقدار $Br_2$ مصرف‌شده توسط نمونه به صورت زیر داده می‌شود،

$$\text{مقدار } Br_2 = ۱٫۳۲۵۲۵ - ۰٫۷۸۴۸۹ = ۰٫۵۴۰۳۶ \text{ mmol Br}_2$$

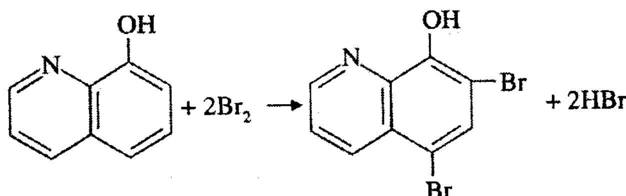
$$\text{جرم آنالیت} = ۰٫۵۴۰۳۶ \text{ mmol Br}_2 \times \frac{۱ \text{ mmol آنالیت}}{۲ \text{ mmol Br}_2}$$

$$\times ۰٫۱۷۲۲۱ \frac{\text{g آنالیت}}{\text{mmol آنالیت}} = ۰٫۰۴۶۵۲۸ \text{ g آنالیت}$$

$$\text{درصد آنالیت} = \frac{۰٫۰۴۶۵۲۸ \text{ g آنالیت}}{۰٫۲۸۹۱ \text{ g نمونه} \times ۲۰٫۰۰ \text{ mL}/۱۰۰ \text{ mL}} \times ۱۰۰\%$$

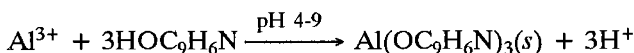
$$= ۸۰٫۴۷\% \text{ سولفانیل‌آمید}$$

یک مثال مهم از کاربرد واکنش استخلافی برم، تعیین ۸ـ هیدروکسی کینولین است:




برعکس اکثر واکنشهای استخلافی برم، این واکنش در محلول هیدروکلریک اسید با چنان

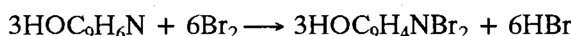
سرعت کافی انجام می‌شود که تیتراسیون مستقیم را ممکن می‌سازد. تیتراسیون ۸ـهیدروکسی‌کینولین با برم به‌ویژه از این نظر مهم است که اولی یک واکنشگر رسوب‌دهندهٔ عالی برای کاتیونهاست (بخش ۶ د ـ ۳). مثلاً، آلومینیم را می‌توان به طریق توالی زیر تعیین کرد



$$Al^{3+} + 3HOC_9H_6N \xrightarrow{pH\ 4\text{-}9} Al(OC_9H_6N)_3(s) + 3H^+$$



$$Al(OC_9H_6N)_3(s) \xrightarrow{\text{داغ}\ 4M\ HCl} 3HOC_9H_6N + Al^{3+}$$



$$3HOC_9H_6N + 6Br_2 \longrightarrow 3HOC_9H_4NBr_2 + 6HBr$$

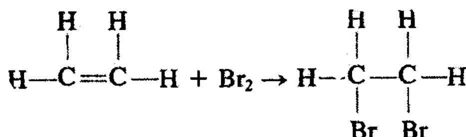
روابط استوکیومتری در این حالت عبارت‌اند از



$$۱\ mol\ Al^{3+} \equiv ۳\ mol\ HOC_9H_6N \equiv ۶\ mol\ Br_2 \equiv ۲\ mol\ KBrO_3$$

### واکنشهای افزایشی

واکنشهای افزایشی شامل بازکردن یک پیوند دوگانهٔ اولفینی است. مثلاً، ۱ مول اتیلن با ۱ مول برم در واکنش زیر واکنش می‌دهد



مراجع زیادی در مورد استفاده از برم برای برآورد سیرنشدگی اولفینی در چربیها، روغنها و محصولات نفتی در نوشتارها آمده است.

## ۱۷ د. سؤالات و مسائل

*۱۷ـ۱. معادلات یونی خالص موازنه‌شده را برای تشریح موارد زیر بنویسید.

(الف) اکسایش $Mn^{2+}$ به $MnO_4^-$ با آمونیوم پروکسی دی‌سولفات

(ب) اکسایش $Ce^{3+}$ به $Ce^{4+}$ با سدیم بیسموتات

(ج) اکسایش $U^{4+}$ به $UO_2^{2+}$ با $H_2O_2$

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

(د) واکنش $V(OH)_4^+$ در وسیلهٔ کاهندهٔ والدن

(هـ) تیتراسیون $H_2O_2$ با $KMnO_4$

(و) واکنش بین KI و $ClO_3^-$ در محلول اسیدی

۱۷ـ۲. معادلات یونی خالص موازنه‌شده را برای تشریح موارد زیر بنویسید.

(الف) کاهش $Fe^{3+}$ به $Fe^{2+}$ با $SO_2$

(ب) واکنش $H_2MoO_4$ در وسیلهٔ کاهندهٔ جونز

(ج) اکسایش $HNO_2$ با محلول $MnO_4^-$

(د) واکنش آنیلین ($C_6H_5NH_2$) با مخلوطی از $KBrO_3$ و KBr در محلول اسیدی

(هـ) اکسایش $HAsO_3^{2-}$ به $HAsO_4^{2-}$ با هوا

(و) واکنش KI با $HNO_2$ در محلول اسیدی

*۱۷ـ۳. چرا وسیلهٔ کاهندهٔ والدن همیشه با محلولهایی به‌کار می‌رود که حاوی غلظتهای قابل توجهی از HCl هستند؟

۱۷ـ۴. چرا ملغمهٔ روی نسبت به روی خالص در وسیلهٔ کاهندهٔ جونز ترجیح داده می‌شود؟

*۱۷ـ۵. معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده‌ای را برای کاهش $UO_2^{2+}$ در وسیلهٔ کاهندهٔ والدن بنویسید.

۱۷ـ۶. معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده‌ای را برای کاهش $TiO^{2+}$ در وسیلهٔ کاهندهٔ جونز بنویسید.

*۱۷ـ۷. چرا محلولهای استاندارد کاهنده‌ها در مقایسه با محلولهای استاندارد اکسنده‌ها اغلب کمتر به‌کار می‌روند؟

*۱۷ـ۸. چرا محلولهای استاندارد $KMnO_4$ به‌ندرت برای تیتراسیون محلولهای حاوی HCl به‌کار می‌روند؟

۱۷ـ۹. چرا محلولهای $Ce^{4+}$ هیچ‌گاه برای تیتراسیون کاهنده‌ها در محلولهای بازی به‌کار نمی‌روند؟

*۱۷ـ۱۰. معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده‌ای را بنویسید که نشان دهد چرا $KMnO_4$ نقطهٔ پایانی محو می‌شود.

۱۷ـ۱۱. چرا محلولهای $KMnO_4$ را قبل از استانداردکردن صاف می‌کنند؟

*۱۷ـ۱۲. چرا محلولهای $KMnO_4$ و $Na_2S_2O_3$ را معمولاً در بطریهای واکنشگر تیره نگه می‌دارند؟

*۱۷ـ۱۳. هنگامی‌که محلولی از $KMnO_4$ برای مدت سه ساعت در بورت باقی ماند، حلقه‌ای قهوه‌ای در سطح مایع تشکیل شد. یک معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده که این مشاهده را تشریح کند بنویسید.

۱۷ـ۱۴. کاربرد عمدهٔ محلولهای استاندارد $K_2Cr_2O_7$ چیست؟

*۱۷ـ۱۵. چرا محلولهای ید با حل‌کردن $I_2$ و KI غلیظ تهیه می‌شوند؟

۱۷ـ۱۶. مولاریتهٔ محلول غلیظی از $I_2$ در اثر باقی ماندن زیاد شد. معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده‌ای برای در نظرگرفتن این افزایش بنویسید.

*۱۷ـ۱۷. هنگامی‌که محلولی از $Na_2S_2O_3$ به درون محلولی از HCl وارد گردید، بلافاصله یک تاری ظاهر شد. یک معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده برای تشریح این پدیده بنویسید.

۱۷ـ۱۸. راهی پیشنهاد کنید که در آن محلولی از $KIO_3$ را بتوان به عنوان منبعی از مقادیر معلوم $I_2$ به‌کار برد.

*۱۷ـ۱۹. معادلهٔ موازنه‌شده‌ای بنویسید که نشان دهد چگونه $KBrO_3$ را می‌توان به عنوان یک استاندارد اولیه برای محلولهای $Na_2S_2O_3$ به‌کار برد.

۱۷ـ۲۰. معادلهٔ موازنه‌شده‌ای بنویسید که نشان دهد چگونه می‌توان $K_2Cr_2O_7$ را به عنوان یک استاندارد اولیه برای محلولهای $Na_2S_2O_3$ به‌کار برد.

*۱۷ـ۲۱. معادلهٔ یونی خالص موازنه‌شده‌ای برای تشریح تیتراسیون هیدرازین ($N_2H_4$) با یُد استاندارد بنویسید.

۱۷ـ۲۲. در تیتراسیون محلولهای $I_2$ با $Na_2S_2O_3$، شناساگر نشاسته درست تا قبل از هم‌ارزی شیمیایی اضافه نمی‌شود. چرا؟

۱۷ـ۲۳. محلول تهیه‌شده‌ای با حل‌کردن یک نمونهٔ ۲۴۶۴ر۰ گرمی از سیم آهن الکترولیتی، از درون وسیلهٔ کاهندهٔ جونز عبور داده شد. آهن (II) در محلول حاصل به تیتراسیون ۳۱ر۳۹ میلی‌لیتری نیاز داشت. در صورتی‌که اکسنده‌ها مواد زیر باشند، غلظت مولار اکسنده را محاسبه کنید.

*(الف) $Ce^{4+}$ (محصول: $Ce^{3+}$)

(ب) $Cr_2O_7^{2-}$ (محصول: $Cr^{3+}$)

*(ج) $MnO_4^-$ (محصول: $Mn^{2+}$)

(د) $V(OH)_4^+$ (محصول: $VO^{2+}$)

*(هـ) $IO_3^-$ (محصول: $ICl_2^-$)

*۱۷ـ۲۴. چگونه ۲۵۰ر۰ mL از ۰۳۵۰۰ر۰ M $K_2Cr_2O_7$ را تهیه می‌کنید؟

۱۷ـ۲۵. چگونه ۰۰۰ر۲ L از ۰۲۵۰۰ر۰ M $KBrO_3$ را تهیه می‌کنید؟

*۱۷ـ۲۶. چگونه ۵ر۱ L از ۱ر۰ M $KMnO_4$ را تهیه می‌کنید؟

۱۷ـ۲۷. چگونه ۰ر۲ L از ۰۵ر۰ M $I_3^-$ را تهیه می‌کنید؟

*۱۷ـ۲۸. تیتراسیون ۱۴۶۷ر۰ g از $Na_2C_2O_4$ استاندارد اولیه به ۸۵ر۲۸ mL محلول پتاسیم پرمنگنات نیاز داشت؟ غلظت مولار $KMnO_4$ این محلول را محاسبه کنید؟

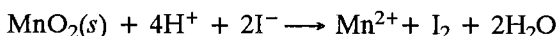
۱۷ـ۲۹. نمونهٔ ۱۸۰۹ر۰ گرمی از سیم آهن خالص در اسید حل گردید، به حالت ۲+ کاهیده و با ۳۱ر۳۳ mL از سریم (IV) تیتر شد. غلظت مولار محلول $Ce^{4+}$ را محاسبه کنید.

*۱۷ـ۳۰. ید تولیدشده در اثر افزایش مقداری اضافی از KI به محلولی حاوی ۱۵۱۸ر۰ g از $K_2Cr_2O_7$، به ۴۶ر۱۳ mL از $Na_2S_2O_3$ برای تیتراسیون نیاز داشت. غلظت مولار محلول تیوسولفات را محاسبه کنید.

۱۷ـ۳۱. نمونهٔ ۱۰۱۷ر۰ گرمی از $KBrO_3$ در HCl رقیق حل شد و با مقدار اضافی نامعلومی از KI مورد عمل قرار گرفت. یُد آزاد شده به ۳۹ر۷۵ mL محلول سدیم تیوسولفات نیاز داشت. غلظت مولار $Na_2S_2O_3$ را محاسبه کنید.

*۱۷ـ۳۲. Sb(III) موجود در نمونهٔ کانی ۰۸۰ر۱ گرمی برای تیتراسیون با ۰۳۱۳۴ر۰ M $I_2$، به ۴۱ر۶۷ mL نیاز داشت [محصول واکنش: Sb(V)]. نتایج این آزمایش را برحسب (الف) درصد Sb و (ب) درصد ستیبنیت ($Sb_2S_3$) بیان کنید.

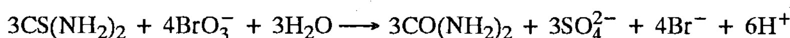
۱۷ـ۳۳. درصد $MnO_2$ در یک گونهٔ معدنی را برای موردی محاسبه کنید که در آن $I_2$ آزادشده با نمونهٔ ۱۳۴۴ر۰ گرمی در واکنش نهایی زیر



$$MnO_2(s) + 4H^+ + 2I^- \longrightarrow Mn^{2+} + I_2 + 2H_2O$$

به ۳۲ر۳۰ mL از ۰۷۲۲۰ر۰ M $Na_2S_2O_3$ نیاز داشته باشد.

*۱۷ـ۳۴. در شرایط مناسب، تیواوره با محلول برمات به سولفات اکسید می‌شود.



$$3CS(NH_2)_2 + 4BrO_3^- + 3H_2O \longrightarrow 3CO(NH_2)_2 + 3SO_4^{2-} + 4Br^- + 6H^+$$

مشاهده شد که نمونهٔ ۰۷۱۵ر۰ گرمی از ماده‌ای ۱۴ر۱ mL از $KBrO_3$ ۰۸۳۳ر۰ M را مصرف کرد. درصد خلوص تیواوره (۷۶ر۱۲۲ g/mol) در نمونه چیست؟

*۱۷ـ۳۵. نمونهٔ ۷۱۲۰ر۰ گرمی از کانهٔ آهن حل گردید و از درون وسیلهٔ کاهندهٔ جونز عبور داده شد. تیتراسیون Fe(II) تولیدشده، به ۳۹ر۲۱ mL از ۰۲۰۸۶ر۰ M $KMnO_4$ نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد (الف) Fe و (ب) $Fe_2O_3$ بیان کنید.

۱۷ـ۳۶. Sn موجود در نمونهٔ معدنی ۴۳۵۲ر۰ گرمی با Pb به‌حالت ۲+ کاهیده و با ۲۹ر۷۷ mL از ۰۱۷۳۵ر۰ M $K_2Cr_2O_7$ تیتر شد. نتایج این تجزیه را برحسب درصد (الف) Sn و (ب) $SnO_2$ محاسبه کنید.

*۱۷ـ۳۷. هیدروکسیل‌آمین ($H_2NOH$) تحت تأثیر مقداری اضافی از Fe(II) به تشکیل $N_2O$ و مقدار هم‌ارزی Fe(II) منجر شد.

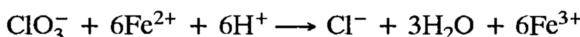


$$2H_2NOH + 4Fe^{3+} \longrightarrow N_2O(g) + 4Fe^{2+} + 4H^+ + H_2O$$

در صورتی‌که $Fe(II)$ آزادشده در اثر عمل یک حجم ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری به ۲۳٫۶۱ mL از ۰٫۰۲۱۷۰ M $K_2Cr_2O_7$ نیاز داشته باشد، غلظت مولار محلول $H_2NOH$ را محاسبه کنید.

۱۷-۳۸. مادهٔ آلی موجود در نمونهٔ ۰٫۹۲۸۰ گرمی از پماد سوختگی با خاکسترسازی حذف و سپس باقیماندهٔ جامد ZnO در اسید حل شد. اثر $(NH_4)_2C_2O_4$ بر آن به تشکیل رسوب کم محلول $ZnC_2O_4$ منجر گردید. رسوب صاف و شسته و مجدداً در اسید رقیق حل شد. $H_2C_2O_4$ آزادشده به ۳۷٫۸۱ mL از ۰٫۰۱۵۰۸ M $KMnO_4$ نیاز داشت. درصد ZnO در پماد را محاسبه کنید.

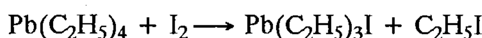
*۱۷-۳۹. $KClO_3$ در یک نمونهٔ ۰٫۱۳۴۲ گرمی مادهٔ منفجره‌ای با واکنش با ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۹۶۰۱ M $Fe^{2+}$ تعیین شد.



$$ClO_3^- + 6Fe^{2+} + 6H^+ \longrightarrow Cl^- + 3H_2O + 6Fe^{3+}$$

بعد از کامل‌شدن واکنش، اضافی $Fe^{2+}$ با ۱۲٫۹۹ mL از ۰٫۰۸۳۶۲ M $Ce^{4+}$ تیتراسیون معکوس شد. درصد $KClO_3$ در نمونه را محاسبه کنید.

۱۷-۴۰. تترااتیل سرب $[Pb(C_2H_5)_4]$ در ۲۵٫۰۰ mL از نمونه‌ای از بنزین هواپیما با ۱۵٫۰۰ mL از ۰٫۰۲۰۹۵ M $I_2$ تکان داده شد.



$$Pb(C_2H_5)_4 + I_2 \longrightarrow Pb(C_2H_5)_3I + C_2H_5I$$

بعد از کامل‌شدن واکنش، $I_2$ مصرف‌نشده با ۶٫۰۹ mL از ۰٫۰۳۴۶۵ M $Na_2S_2O_3$ تیتر شد. وزن (به میلی‌گرم) $Pb(C_2H_5)_4$ (۳۲۳٫۴ g/mol) را در هر لیتر بنزین محاسبه کنید.

*۱۷-۴۱. نمونهٔ ۸٫۱۳ گرمی از یک داروی مورچه‌کش در اثر خاکسترسازی مرطوب با $H_2SO_4$ و $HNO_3$، تجزیه شد. As در باقیمانده با هیدرازین به حالت سه والانسی کاهیده شد. بعد از خارج‌کردن عامل کاهندهٔ اضافی، تیتراسیون $As(III)$ به ۲۳٫۷۷ mL از $I_2$ ۰٫۰۲۴۲۵ M در یک محیط قلیایی ضعیف نیاز داشت. نتایج این تجزیه را برحسب درصد $As_2O_3$ در نمونهٔ اولیه بیان کنید.

۱۷-۴۲. نمونه‌ای از کلرید فلز قلیایی با حل‌کردن نمونهٔ ۰٫۸۰۰ گرمی در آب و رقیق‌کردن تا دقیقاً ۵۰۰ mL برای سدیم تجزیه شد. یک حجم ۲۵٫۰ میلی‌لیتری از این محلول چنان مورد عمل قرار گرفت که سدیم به صورت $NaZn(UO_2)_3(OAc)_9 \cdot 6H_2O$ رسوب داده شد. بعد از صاف‌کردن رسوب، در اسید حل شد و از درون یک وسیلهٔ کاهنده سرب گذشت که در این حال اورانیم به $U^{4+}$ تبدیل شد. اکسایش این حجم به

$UO_2^{2+}$ به ۱۹٫۹ mL از ۰٫۰۱۶۶۷ M $K_2Cr_2O_7$ نیاز داشت. درصد NaCl در نمونه را محاسبه کنید.

*۱۷-۴۳. غلظت اتیل مرکاپتان در یک مخلوط، با تکان‌دادن نمونهٔ ۱٫۶۵۷ گرمی با ۵۰٫۰ mL از ۰٫۰۱۱۹۴ M $I_2$ در یک بالن درپوش‌دار تعیین شد.



$$2C_2H_5SH + I_2 \longrightarrow C_2H_5SSC_2H_5 + 2I^- + 2H^+$$

$I_2$ اضافی با ۱۶٫۷۷ mL از ۰٫۰۱۳۲۵ M $Na_2S_2O_3$ تیتراسیون معکوس شد. درصد $C_2H_5SH$ (۶۲٫۱۴ g/mol) را محاسبه کنید.

۱۷-۴۴. نمونهٔ ۴٫۹۷۱ گرمی حاوی تلوریت معدنی حل شد و سپس با ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۰۳۱۱۴ M $K_2Cr_2O_7$ مورد عمل قرار گرفت.



$$3TeO_2 + Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ \longrightarrow 3H_2TeO_4 + 2Cr^{3+} + H_2O$$

بعد از کامل‌شدن واکنش، $Cr_2O_7^{2-}$ اضافی در تیتراسبون معکوس به ۱۰٫۰۵ mL از ۰٫۱۱۳۵ M $Fe^{2+}$ نیاز داشت. درصد $TeO_2$ در نمونه را محاسبه کنید.

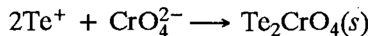
*۱۷-۴۵. یک روش حساس برای $I^-$ در حضور $Cl^-$ و $Br^-$ شامل اکسایش $I^-$ به $IO_3^-$ با $Br_2$ است. سپس $Br_2$ اضافی با جوشاندن یا با کاهش با یون فرمات خارج می‌گردد. $IO_3^-$ تولید شده با افزایش $I^-$ اضافی و تیتراسیون $I_2$ حاصل تعیین می‌شود. یک نمونهٔ ۱٫۲۰۴ گرمی از مخلوط هالیدها حل گردید و با روش کار بالا مورد تجزیه قرار گرفت؛ ۲۰٫۶۶ mL از محلول تیوسولفات ۰٫۰۵۵۵۱ M مصرف شد. درصد KI در نمونه را محاسبه کنید.

*۱۷-۴۶. نمونهٔ ۱٫۰۶۵ گرمی فولاد ضدزنگ در HCl حل (این عمل Cr حاضر را به $Cr^{3+}$ تبدیل می‌کند) و در بالن حجم‌سنجی به ۵۰۰٫۰ mL رسانده شد. یک حجم ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری از درون وسیلهٔ کاهندهٔ والدن عبور داده شد و سپس با ۱۳٫۷۲ mL از ۰٫۰۱۹۲۰ M $KMnO_4$ تیتر گردید. یک حجم ۱۰۰٫۰ میلی‌لیتری از درون وسیلهٔ کاهندهٔ جونز عبور داده شد و به درون ۵۰ mL از $Fe^{3+}$ تقریباً ۰٫۱۰ M وارد گردید. که با $Cr^{3+}$ جهت تشکیل $Cr^{3+}$ و $Fe^{2+}$ واکنش داد. تیتراسیون محلول حاصل به ۳۶٫۴۳ mL از محلول پرمنگنات نیاز داشت. درصد Fe و Cr را در آلیاژ محاسبه کنید.

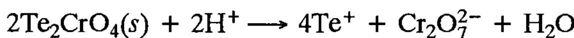
۱۷-۴۷. یک نمونهٔ ۲٫۵۵۹ گرمی حاوی Fe و V در شرایطی حل شد که عناصر را به Fe(III) و V(V) تبدیل کرد. محلول به حجم ۵۰۰٫۰ mL رسانده شد و یک حجم ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری از درون وسیلهٔ کاهندهٔ والدن عبور داده شد و با ۱۷٫۷۴ mL از $Ce^{4+}$ ۰٫۱۰۰۰ M تیتر گردید. یک حجم ۵۰٫۰۰ mL دیگر از درون وسیله کاهندهٔ جونز

عبور داده شد که به $44.67\ mL$ از همان محلول $Ce^{4+}$ نیاز داشت. درصد $Fe_2O_3$ و $V_2O_5$ در نمونه را محاسبه کنید.

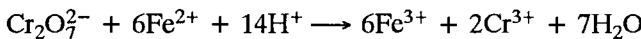
*۱۷ـ۴۸. یک حجم ۲۵٫۰ میلی‌لیتری از محلول حاوی یون $Tl(I)$ با $K_2CrO_4$ مورد عمل قرار گرفت. $Tl_2CrO_4$ صاف و تا آزادشدن از عامل رسوب‌دهندهٔ اضافی شسته و در $H_2SO_4$ رقیق حل شد. $Cr_2O_7^{2-}$ تولیدشده با $40.60\ mL$ از محلول $Fe^{2+}$ $0.1004\ M$ تیتر شد. جرم $Tl$ در نمونه چه بود؟ واکنشها عبارت‌اند از



$$2Te^+ + CrO_4^{2-} \longrightarrow Te_2CrO_4(s)$$



$$2Te_2CrO_4(s) + 2H^+ \longrightarrow 4Te^+ + Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$



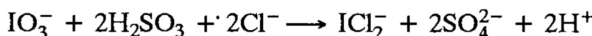
$$Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

*۱۷ـ۴۹. یک مخلوط گازی در سرعتی برابر ۲٫۵۰ لیتر بر دقیقه از درون محلولی از سدیم هیدروکسید برای جمعاً ۶۴٫۰۰ دقیقه عبور داده شد. $SO_2$ موجود در مخلوط به‌صورت یون سولفیت نگه داشته شد.



$$SO_2(g) + 2OH^- \longrightarrow SO_3^{2-}$$

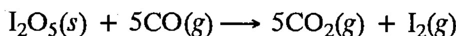
بعد از اسیدی‌کردن با $HCl$، سولفیت با $4.98\ mL$ از $KIO_3$ $0.003125\ M$ تیتر شد.



$$IO_3^- + 2H_2SO_3 + 2Cl^- \longrightarrow ICl_2^- + 2SO_4^{2-} + 2H^+$$

با استفاده از $1.20\ g/L$ برای چگالی مخلوط، غلظت $SO_2$ را برحسب ppm محاسبه کنید.

۱۷ـ۵۰. یک نمونهٔ ۲۴٫۷ لیتری از هوای برداشته شده از مجاورت یک کورهٔ کک‌سازی از روی ید پنتوکسید در دمای $150\ ^\circ C$ عبور داده شد که $CO$ به $CO_2$ تبدیل و مقدار هم‌ارز شیمیایی از $I_2$ تولید شد:

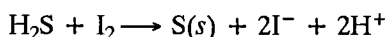


$$I_2O_5(s) + 5CO(g) \longrightarrow 5CO_2(g) + I_2(g)$$

$I_2$ تقطیرشده در این دما در محلولی از $KI$ جمع‌آوری شد. $I_3^-$ تولیدشده با $7.76\ mL$ از $Na_2S_2O_3$ $0.00221\ M$ تیتر گردید. آیا هوای این فضا با مقررات دولت فدرال تطبیق می‌کند که ماکسیمم میزان $CO$ بیشتر از ۵۰ ppm را مجاز نمی‌داند؟ $1.20\ g/L$ را برای چگالی نمونه به‌کار برید.

*۱۷ـ۵۱. یک نمونهٔ هوای ۳۰٫۰۰ لیتری از درون یک برج جذب حاوی محلولی از $Cd^{2+}$

عبور داده شد که در آن $H_2S$ به صورت CdS باقی ماند. مخلوط اسیدی شد و با ۰۰ر۱۰ mL از ۰۰۷۰ر۰ M $I_2$ مورد عمل قرار گرفت. بعد از اینکه واکنش



$$H_2S + I_2 \longrightarrow S(s) + 2I^- + 2H^+$$

کامل شد، ید اضافی با ۸۵ر۱۲ mL تیوسولفات ۰۱۳۴۴ر۰ M تیتر شد. غلظت $H_2S$ را برحسب ppm محاسبه کنید؛ ۲۰ر۱ g/L را برای چگالی جریان گاز به‌کار برید.

۱۷-۵۲. مربعی از فیلم عکاسی با ضلع ۰ر۲ cm در محلولی ٪۵ از $Na_2S_2O_3$ به حال تعلیق نگه داشته شد تا نقره هالیدها حل شوند. بعد از خارج‌کردن و خشک‌کردن فیلم، محلول با مقداری اضافی از $Br_2$ مورد عمل قرار گرفت تا یدید موجود را به $IO_3^-$ اکسید و یون تیوسولفات اضافی را تخریب کند. سپس محلول برای خارج‌ساختن برم جوشانده و مقداری اضافی از یدید اضافه شد. ید آزادشده با ۷ر۱۳ mL محلول تیوسولفات ۰۳۵۲ر۰ M تیتر شد.

(الف) معادلات موازنه‌شده برای واکنشهای درگیر در روش را بنویسید.

(ب) میلی‌گرمهای AgI در هر سانتیمتر مربع فیلم را محاسبه کنید.

## مراجع


1. J. A. Goldman and V. A. Stenger, in *Treatise on Analytical Chemistry*, I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. 11, Chapter 119. New York: Wiley. 1975; and I. M. Kolthoff and R. Belcher *Volumetric Analysis,* Vol. 2. New York: Interscience, 1957.

2. J. A. Goldman and V. A. Stenger, in *Treatise on Analytical Chemistry,* I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I. Vol. 11, pp. 7204-7206. New York: Wiley, 1975.

3. F. Hecht, in *Treatise on Analyitcal Chemistry,* I. M. Kolthoff and P. J. Elving. Eds., Part I, Vol. 11, pp. 6703-6707. New York: Wiley, 1975.

4. From I. M. Kolthoff and R. Belcher, *Volumetric Analysis,* Vol. 3, p. 12. New York: Interscience, 1957.

5. R. C. Teitelbaum, S. L. Ruby, and T. J. Marks, *J. Amer. Chem. Soc.,* **1980**, *102*, 3322.

6. M. R. F. Ashworth, *Titrimetric Organic Analysis,* Part I, pp. 118-130. New York: Interscience, 1964.

# ۱۸

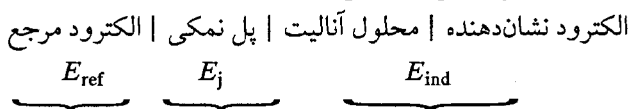
# روشهای پتانسیل‌سنجی

در فصل ۱۵ نشان دادیم، پتانسیل یک الکترود نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد، با فعالیت یک یا چند گونه در محلولی که الکترود در آن فرو رفته است تعیین می‌شود. در این فصل نشان می‌دهیم که چگونه پتانسیل الکترود تعیین و چگونه این داده‌ها برای تعیین غلظت آنالیت به‌کار برده می‌شود [۱]. روشهای تجزیه‌ای مبتنی بر اندازه‌گیریهای پتانسیل را *روشهای پتانسیل‌سنجی* می‌نامند.

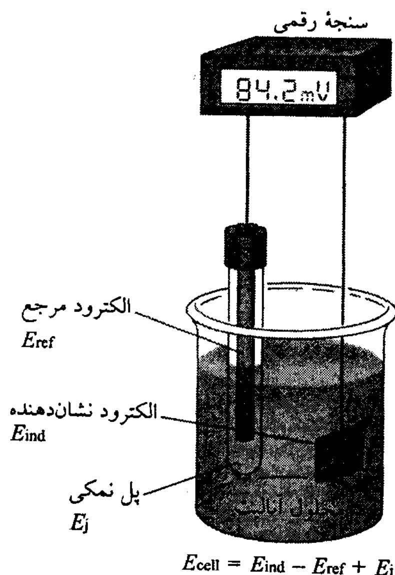
## ۱۸ الف. اصول کلی

در نکتهٔ ۱۵ـ۳ نشان دادیم که مقدار مطلق پتانسیل نیم‌سلول تک را نمی‌توان در آزمایشگاه تعیین کرد. یعنی، تنها پتانسیل سلول را می‌توان به طور تجربی به دست آورد. شکل ۱۸ـ۱ یک سلول نوعی را برای تجزیهٔ پتانسیل‌سنجی نشان می‌دهد

الکترود نشان‌دهنده | محلول آنالیت | پل نمکی | الکترود مرجع




*الکترود مرجع* در این نمودار نیم‌سلولی با یک پتانسیل الکترود دقیقاً معلوم، $E_{ref}$، است که مستقل از غلظت آنالیت یا هر یون دیگری در محلول مورد مطالعه است. این الکترود می‌تواند الکترود هیدروژن استاندارد باشد ولی به‌ندرت چنین است، زیرا کاربرد الکترود هیدروژن استاندارد تا حدی مشکل است. طبق قرارداد، الکترود مرجع را همیشه به عنوان آند در اندازه‌گیریهای پتانسیل سنجی درنظر می‌گیرند. *الکترود نشان‌دهنده* که در محلول آنالیت فرو می‌رود، پتانسیلی تولید می‌کند، $E_{ind}$، که به فعالیت آنالیت بستگی دارد. اکثر الکترودهای




**شکل ۱۸ـ۱.** سلول برای تجزیهٔ پتانسیل‌سنجی

---

**در این کتاب الکترود مرجع همیشه به عنوان آند در نظر گرفته می‌شود.**

---

نشان‌دهندهٔ مورد استفاده در پتانسیل سنجی در جواب خود تا حد زیادی گزینش‌پذیرند. جزء سازنده سوم سلول پتانسیل‌سنجی پل نمکی است که از مخلوط‌شدن اجزای سازندهٔ آنالیت با اجزای سازندهٔ الکترود مرجع جلوگیری می‌کند. به‌طوری‌که در فصل ۱۵ مشاهده شد، پتانسیلی، $E_j$، در عرض اتصالات مایع در دو انتهای پل نمکی ظاهر می‌شود.

پتانسیل سلولی که هم‌اکنون بررسی شد با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$E_{cell} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \qquad (۱ـ۱۸)$$

اولین جمله در این معادله، $E_{ind}$، حاوی اطلاعاتی از غلظت آنالیت است که مورد نظر ماست. لذا، تجزیهٔ پتانسیل‌سنجی شامل اندازه‌گیری پتانسیل سلول، تصحیح این پتانسیل برای پتانسیلهای مرجع و اتصال و محاسبهٔ غلظت آنالیت از پتانسیل الکترود شناساگر است. بخش زیر با منبع سه پتانسیل نشان داده‌شده در طرف راست معادلهٔ ۱۸ـ۱ سر و کار دارد.

## ۱۸ ب. الکترودهای مرجع

الکترود مرجعِ ایده‌آل پتانسیلی دارد (نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد) که دقیقاً معلوم، ثابت و کاملاً حساس به ترکیب محلول آنالیت است. به‌علاوه، این الکترود باید مقاوم باشد، به‌سهولت ساخته شود و هنگام عبور جریان کوچکی از آن باید پتانسیل ثابت خود را حفظ کند.

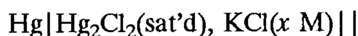
---

**الکترود هیدروژن به‌ندرت به عنوان الکترود مرجع برای اندازه‌گیریهای روزمره پتانسیل‌سنجی به‌کار می‌رود، زیرا کاربرد آن تا حدی مشکل و همچنین خطرآفرین است.**

---

### ۱۸ ب ـ ۱. الکترود کالومل

الکترود کالومل را می‌توان به طور شمایی به صورت زیر نشان داد



$$Hg|Hg_2Cl_2(sat'd), KCl(x\ M)||$$

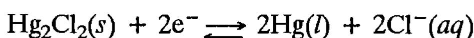
که در آن $x$ نمایندهٔ غلظت مولار پتاسیم‌کلرید در محلول است. سه غلظت پتاسیم کلرید متداول عبارت‌اند از M ۰ر۱، M ۱ و سیرشده (حدود M ۴ر۶). الکترود کالومل سیرشده (SCE) متداولترین است، زیرا تهیهٔ آن ساده است. عیب عمدهٔ آن، ضریب دمای نسبتاً بزرگ آن است. این عیب تنها در مواردی مهم است که طی اندازه‌گیری تغییرات دمای قابل توجهی رخ دهد. پتانسیل *الکترود*، الکترود کالومل سیرشده V ۰ر۲۴۴۴ در $25\,^\circ C$ است.

---

**اصطلاح «سیرشده» در الکترود کالومل سیرشده به غلظت KCl اشاره دارد. تمام الکترودهای کالومل نسبت به $Hg_2Cl_2$ (کالومل) سیرشده هستند.**

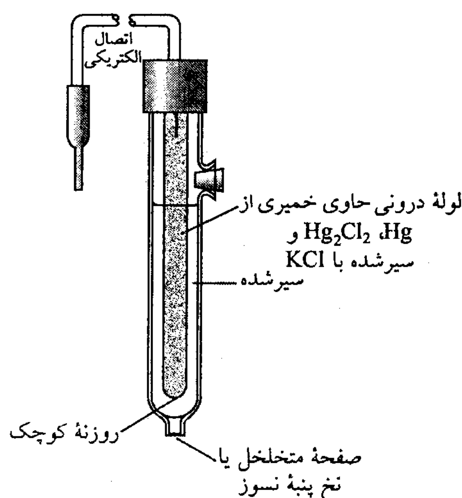
---

واکنش الکترود در نیم‌سلولهای کالومل به صورت زیر است



$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-(aq)$$

الکترود کالومل سیرشدهٔ تجارتی نوعی در شکل ۱۸ـ۲ نشان داده شده است. این الکترود متشکل از یک لولهٔ ۵ تا ۱۵ سانتیمتری با قطری ۰ر۵ تا cm ۱ر۰ است. خمیری از جیوه (I) کلرید / جیوه در پتاسیم‌کلرید سیرشده در لولهٔ درونی موجود است و از طریق یک روزنهٔ کوچک به محلول سیرشده‌ای از پتاسیم‌کلرید در لولهٔ بیرونی تماس دارد. تماس با محلول آنالیت از طریق یک دیسک متخلخل یا الیاف متخلخل یا قطعه‌ای از ویکور متخلخل «شیشهٔ تشنه» که در انتهای بیرونی لوله مهر و موم شده است برقرار می‌شود.




**شکل ۱۸ـ۲.** نمودار الکترود کالومل سیرشدهٔ تجارتی نوعی

شکل ۱۸ـ۳ الکترود کالومل سیرشده‌ای را نشان می‌دهد که می‌توانید به‌سهولت از مواد موجود در آزمایشگاه خود بسازید. یک پل نمکی (بخش ۱۵ ب) اتصال الکتریکی با محلول آنالیت را فراهم نمی‌سازد.

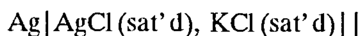
---

**پل نمکی به‌سهولت از پرکردن یک لولهٔ U شکل با ژل رسانایی که در اثر گرم‌کردن حدود 5g از آگار در 100 mL محلولی آبی حاوی حدود 35g پتاسیم کلرید تهیه شده است، ساخته می‌شود. هنگامی‌که این مایع سرد شود، به صورت ژلی در می‌آید که رسانای خوبی است.**

---

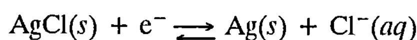
## ۱۸ ب ـ ۲. الکترود نقره / نقره کلرید

یک سیستم مشابهٔ الکترود کالومل سیرشده متشکل از یک الکترود نقرهٔ فرو رفته در محلولی است که هم با پتاسیم کلرید و هم با نقره کلرید سیر شده است:



$$Ag|AgCl(sat'd), KCl(sat'd)||$$

نیم‌واکنش به صورت زیر است

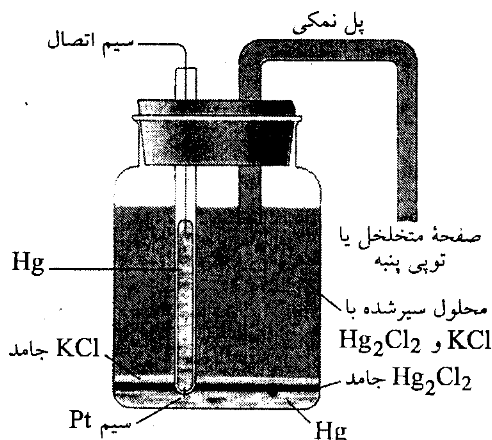


$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq)$$

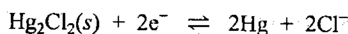
پتانسیل این الکترود 0.199 V در 25°C است.

الکترودهای نقره / نقره‌کلرید با اندازه و شکل متفاوت به بازار عرضه می‌شوند. یک الکترود ساده که به‌سهولت تهیه می‌شود در شکل ۱۸ـ۴ آمده است.

آگار که به‌صورت پرکهای نیم‌شفاف موجود است، ناجور پلی‌ساکاریدی است که از برخی از جلبکهای هند شرقی استخراج می‌شود. محلولهای آگار در آب داغ در اثر سردشدن به ژل تبدیل می‌شوند.

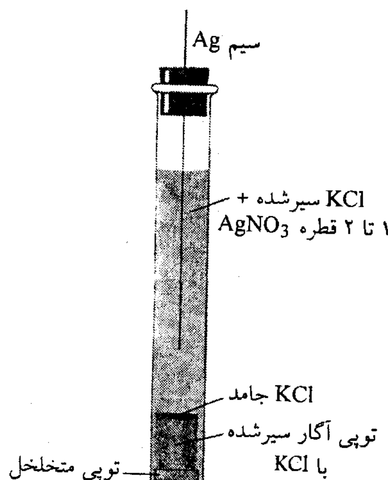



نیم واکنش:

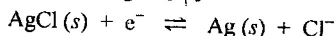


$$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$$

**شکل ۱۸-۳.** الکترود کالومل سیرنشدهٔ ساخته‌شده از موادی که به‌سهولت در هر آزمایشگاهی یافت می‌شود.




نیم واکنش:



$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$$

**شکل ۱۸-۴.** الکترود Ag/AgCl که به‌سهولت ساخته می‌شود.

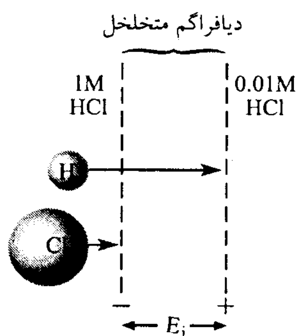
در $25\,^{\circ}C$، پتانسیل الکترود کالومل سیرشده نسبت به الکترود هیدروژن استاندارد ۲۴۴۷ر۰ و برای الکترود سیرشدهٔ نقره / نقره‌کلرید ۱۹۹۷ر۰ است.

## ۱۸ ج. پتانسیل اتصال مایع

پتانسیل اتصال مایع در عرض مرز بین دو محلول الکترولیتی ظاهر می‌شود که ترکیب متفاوتی دارند. شکل ۱۸ـ۵ یک اتصال مایعی بسیار سادهٔ متشکل از محلول هیدروکلریک اسید M ۱ را که در تماس با محلول M ۰۱ر۰ از همان اسید است به نمایش می‌گذارد. یک سد الیافی متخلخل مانند یک صفحهٔ شیشه‌ای متخلخل از مخلوط‌شدن دو محلول جلوگیری می‌کند. هم یونهای هیدروژن و هم یونهای کلرید از محلول غلیظتر به محلول رقیقتر نفوذ می‌کنند. نیروی محرک برای هر یون متناسب است با تفاوت فعالیت بین دو محلول. در مثال حاضر، تحرک یونهای هیدروژن در مقایسه با یونهای کلرید به طور قابل ملاحظه‌ای بیشتر است. لذا، یونهای هیدروژن سریعتر از یونهای کلرید نفوذ می‌کنند و به طوری‌که در شکل نشان داده شده است، به جدایی بار منجر می‌شوند. طرف رقیقتر مرز به علت نفوذ سریعتر یونهای هیدروژن مثبت می‌شود. بنابراین طرف غلیظتر مرز به علت اضافی یونهای کلرید با سرعت کمتر، منفی می‌شود. بار به‌وجود آمده تمایل دارد تا با تفاوت در سرعت نفوذ دو یون مقابله کند و لذا شرایط تعادل به‌سرعت برقرار می‌شود. اختلاف پتانسیل حاصل از این جدایی بار می‌تواند به چند صدم یک ولت برسد.

بزرگی پتانسیل اتصال مایعی را می‌توان با قراردادن یک *پل نمکی* بین دو محلول به حداقل رساند. پل نمکی هنگامی مؤثرتر است که تحرک یونهای منفی و مثبت در پل تقریباً یکسان و غلظت آنها نیز زیاد باشد. محلول سیرشده‌ای از پتاسیم کلرید از هر دو نظر خوب است. پتانسیل اتصال خالص با چنین پلی نوعاً چند میلی‌ولت است.

تمام سلولهای مورد استفاده در تجزیه‌های پتانسیل‌سنجی حاوی یک پل نمکی هستند که




**شکل ۱۸ـ۵.** نمودار شمایی اتصال مایعی که منبع پتانسیل اتصال $E_j$ را نشان می‌دهد. طول پیکانها متناظر است با تحرک نسبی دو یون.

الکترود مرجع را به محلول آنالیت متصل می‌کند. به طوری که خواهیم دید، عدم قطعیت در بزرگی پتانسیل اتصال در عرض این پل، محدودیتی اساسی در صحّت روشهای پتانسیل‌سنجی تجزیه به وجود می‌آورد.

---

**پتانسیل اتصال در عرض یک پل نمکی نوعی چند میلی‌ولت است.**

---

## ۱۸ د. الکترودهای نشان‌دهنده

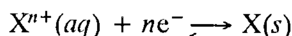
یک الکترود نشان‌دهندهٔ ایده‌آل، به‌سرعت و به طور تکرارپذیر به تغییرات در غلظت یک یون آنالیت (یا گروهی از یونها) جواب می‌دهد. گرچه هیچ الکترود نشان‌دهنده‌ای در جواب خود به طور مطلق ویژه نیست، ولی چند الکترود موجود است که به طور قابل ملاحظه‌ای گزینش‌پذیرند. الکترودهای نشان‌دهنده فلزی یا غشایی‌اند.

### ۱۸ د ـ ۱. الکترودهای نشان‌دهندهٔ فلزی

الکترودهای نشان‌دهندهٔ فلزی را به‌سهولت می‌توان به صورت *الکترودهای نوع اول*، *الکترودهای نوع دوم* و *الکترودهای اکسا کاهشی بی‌اثر* دسته‌بندی کرد.

#### الکترودهای نوع اول

الکترود نوع اول متشکل از یک الکترود فلز خالص است که در تعادل مستقیم با کاتیون در محلول می‌باشد. یک واکنش تک درگیر است. مثلاً، تعادل بین فلز X و کاتیون آن $X^{n+}$ به صورت زیر است.



$$X^{n+}(aq) + ne^- \rightleftharpoons X(s)$$

که برای آن

$$E_{ind} = E^{\circ}_{X^{n+}} - \frac{\text{۰٫۰۵۹۲}}{n} \log \frac{1}{a_{X^{n+}}} = E^{\circ}_{X^{n+}} + \frac{\text{۰٫۰۵۹۲}}{n} \log a_{X^{n+}} \qquad (\text{۱۸-۲})$$

که در آن $E_{ind}$ پتانسیل الکترود، الکترود فلز و $a_{X^{n+}}$ فعالیت یون (یا تقریباً غلظت مولار آن، $[X^{n+}]$) است.

اغلب پتانسیل الکترود، الکترود نشان‌دهنده را برحسب تابع p کاتیون بیان می‌کنیم. لذا، جایگزینی تعریف pX در معادلهٔ ۱۸-۲ می‌دهد

$$\boxed{E_{ind} = E^{\circ}_{X^{n+}} + \frac{\text{۰٫۰۵۹۲}}{n} \log a_{X^{n+}} = E^{\circ}_{X^{n+}} - \frac{\text{۰٫۰۵۹۲}}{n} \text{pX}} \qquad (\text{۱۸-۳})$$

---

**تجزیهٔ پتانسیل‌سنجی برعکس سایر روشهای بررسی‌شده در این کتاب که *غلظت* آنالیتها را به دست می‌دهند، داده‌هایی برحسب *فعالیت* آنالیتها در اختیار می‌گذارد. به یاد داشته باشیم که فعالیت یک گونهٔ $a_X$ از طریق معادلهٔ ۸ـ۲ با غلظت مولار X ارتباط دارد.**

$$a_X = \gamma_X[X]$$

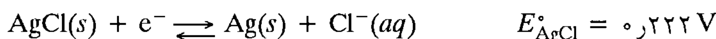
**که $\gamma_X$ ضریب فعالیت X، پارامتری است که با قدرت یونی محلول تغییر می‌کند. از آنجا که داده‌های پتانسیل‌سنجی به فعالیتها وابسته‌اند، در این فصل از تقریب متداول $a_X \cong [X]$ استفاده نمی‌کنیم.**

---

سیستمهای الکترود نوع اول به طور گسترده‌ای برای تجزیه‌های پتانسیل‌سنجی به چند دلیل به‌کار نمی‌روند. دلیل اول اینکه این الکترودها خیلی گزینش‌پذیر نیستند و نه تنها به کاتیون خود، بلکه به کاتیونهای دیگری که با سهولت بیشتری کاهیده می‌شوند جواب می‌دهند. مثلاً، الکترود مس را نمی‌توان برای تعیین مس (II) در حضور یونهای نقرهٔ (I) که آنها نیز در سطح مس کاهیده می‌شوند، به‌کار برد. سایر الکترودهای فلزی مانند روی و کادمیم را تنها می‌توان در محلولهای خنثی یا بازی به‌کار برد، زیرا این فلزات در حضور اسیدها حل می‌شوند. همچنین فلزات دیگری که با چنان سهولتی اکسید می‌شوند که کاربرد آنها به محلولهایی محدود می‌شود که هوازدایی شده‌اند. در نهایت برخی فلزات سخت‌تر مانند آهن، کروم، کبالت و نیکل پتانسیلهای تکرارپذیری در اختیار نمی‌گذارند. به‌علاوه، برای این الکترودها، منحنی pX در مقابل فعالیت شیبی به دست می‌دهد که تفاوت و بی‌نظمی قابل توجهی با مقدار نظری ($-$ ۰٫۰۵۹۲/$n$) دارد. به این دلایل، تنها سیستمهای الکترودی نوع اولی که مورد استفاده قرار گرفته‌اند عبارت‌اند از $Ag/Ag^+$، $Hg/Hg_2^{2+}$ در محلولهای خنثی و $Cu/Cu^{2+}$، $Zn/Zn^{2+}$، $Cd/Cd^{2+}$، $Bi/Bi^{3+}$، $Tl/Tl^+$، $Pb/Pb^{2+}$ در محلولهای هوا زدوده.

## الکترودهای نوع دوم

فلزات نه تنها به عنوان الکترود شناساگر برای کاتیونهای خود عمل می‌کنند، بلکه به فعالیت آنیونهایی که رسوبات کم‌محلول یا کمپلکسهای پایداری با این‌گونه کاتیونها تشکیل می‌دهند نیز جواب می‌دهند. مثلاً پتانسیل الکترود نقره به طور تکرارپذیری با فعالیت یون کلرید در محلولی که با نقره کلرید سیر شده است، وابستگی دارد. در اینجا، واکنش الکترود را می‌توان به‌صورت زیر نوشت



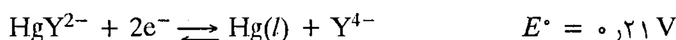
$$AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-(aq) \qquad E^\circ_{AgCl} = ۰٫۲۲۲\,V$$

رابطهٔ نرنست برای این فرایند چنین است

$$E_{ind} = E^{\circ}_{AgCl} - ۰٫۰۵۹۲ \log a_{Cl^-} = E^{\circ}_{AgCl} + ۰٫۰۵۹۲\, pCl \qquad (۱۸\text{-}۴)$$

معادلهٔ ۱۸ـ۴ نشان می‌دهد که پتانسیل الکترود نقره متناسب است با pCl، لگاریتم منفی فعالیت یون کلرید. لذا الکترود نقره در یک محلول سیرشده با نقره کلرید می‌تواند به‌عنوان الکترود شناساگر از نوع دوم برای یون کلرید عمل کند. توجه کنید که علامت جملهٔ لگاریتمی برای الکترودی از این نوع عکس علامت برای یک الکترود از نوع اول است (معادلهٔ ۱۸ـ۳ را ببینید).

جیوه به عنوان الکترود نوع دوم برای آنیون EDTA، آنیون $Y^{4-}$ عمل می‌کند. مثلاً، هنگامی‌که مقدار کمی از $HgY^{2-}$ به محلول حاوی $Y^{4-}$ افزوده شود، نیم‌واکنش در کاتد جیوه به صورت زیر است



$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Y^{4-} \qquad E^{\circ} = ۰٫۲۱\,V$$

که برای آن

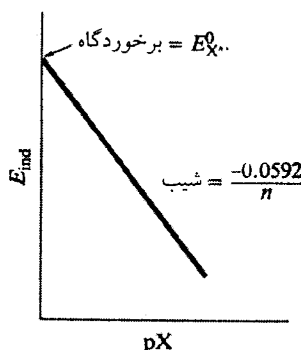
$$E_{ind} = ۰٫۲۱ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \log \frac{a_{Y^{4-}}}{a_{HgY^{2-}}}$$

ثابت تشکیل $HgY^{2-}$ خیلی بزرگ است ($۶٫۳ \times ۱۰^{۲۱}$) و لذا غلظت کمپلکس اساساً در گسترهٔ وسیعی از غلظت $Y^{4-}$ ثابت باقی می‌ماند. معادلهٔ نرنست برای فرایند را می‌توان به صورت زیر نوشت

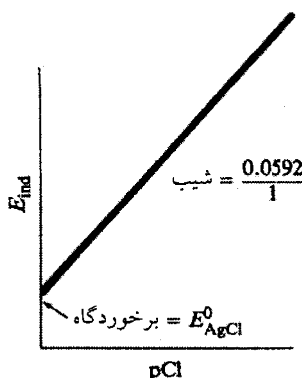
$$E = K - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \log a_{Y^{4-}} = K + \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\, pY \qquad (۱۸\text{-}۵)$$

که در آن

$$K = ۰٫۲۱ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \log \frac{۱}{a_{HgY^{2-}}}$$




**شکل ۱۸ـ۶.** منحنی معادلهٔ ۱۸ـ۳ برای الکترود نوع اول




**شکل ۱۸ـ۷.** نمودار معادلهٔ ۱۸ـ۴ برای یک الکترود از نوع دوم

لذا الکترود جیوه الکترودی ارزشمند از نوع دوم برای تیتراسیونهای EDTA است.

### الکترودهای فلزی بی‌اثر برای سیستمهای اکساکاهشی

به طوری‌که در فصل ۱۵ مشاهده شد، یک رسانای بی‌اثر مانند پلاتین، طلا، پالادیم یا کربن به پتانسیل سیستمهای اکساکاهشی که با آن در تماس است جواب می‌دهد، مثلاً، پتانسیل الکترود پلاتین که در یک محلول حاوی سریم (III) و سریم (IV) فرو رفته است به صورت زیر است

$$E_{ind} = E^{\circ}_{Ce(IV)} - ۰٫۰۵۹۲ \log \frac{a_{Ce^{3+}}}{a_{Ce^{4+}}}$$

لذا، الکترود پلاتین یک الکترود نشان‌دهندهٔ مناسب برای تیتراسیونهای شامل محلولهای سریم (IV) است.

## ۱۸ د ـ ۲. الکترودهای غشایی [۲]

برای سالهای متمادی، مناسبترین روش برای تعیین pH شامل اندازه‌گیری پتانسیل ظاهر شده در عرض یک غشای شیشه‌ای نازک بوده است که دو محلول با غلظتهای یون هیدروژن متفاوت را از یکدیگر جدا می‌کند. پدیده‌ای که اندازه‌گیری مبتنی بر آن است ابتدا در سال ۱۹۰۶ گزارش شد و تاکنون توسط پژوهشگران زیادی به طور مفصل مطالعه شده است. در نتیجه، حساسیت و گزینش‌پذیری غشاهای شیشه‌ای نسبت به یون هیدروژن نسبتاً خوب درک شده است. به علاوه، این اطلاعات به ابداع انواع سایر غشاهایی که به طور گزینشی به بیش از یک دو جین یونهای دیگر جواب می‌دهند، منجر شده است. الکترودهای غشایی را گاهی *الکترودهای یون ـ p*

می‌نامند، زیرا داده‌های به دست آمده از آنها معمولاً به صورت تابعهای ـ p مانند pH، pCa یا $pNO_3$ است. در این بخش، چند نوع از غشاهای یون ـ p را بررسی می‌کنیم. علاوه بر این، یک ردیاب گاز حس‌کن مبتنی بر یک غشای نابلوری تشریح می‌شود.

اهمیت دارد در آغاز این بحث توجه کنیم که الکترودهای غشایی با الکترودهای فلزی هم از نظر اصول و هم از نظر طراحی *تفاوتهای اساسی* دارند. در اینجا الکترود شیشه‌ای را برای اندازه‌گیریهای pH به‌کار می‌بریم تا این تفاوتها را نشان دهیم.

## ۱۸ د ـ ۳. الکترود شیشه‌ای برای اندازه‌گیری pH

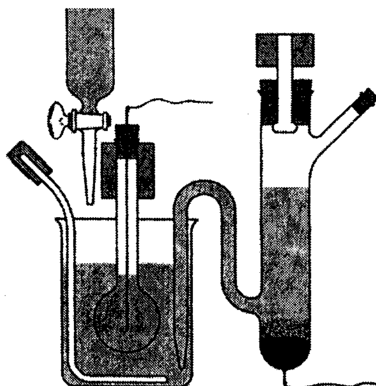
یک *سلول* نوعی برای اندازه‌گیری pH در شکل ۱۸ـ۹ نشان داده شده است. سلول متشکل از یک الکترود شناساگر شیشه‌ای و یک الکترود مرجع کالومل سیرشدهٔ فرو رفته در محلولی است که pH آن مورد اندازه‌گیری است. الکترود شناساگر متشکل از یک غشای شیشه‌ای حساس به pH است که یک لولهٔ پلاستیکی یا شیشه‌ای با دیوارهٔ ضخیم به انتهای آن جوش داده شده است. حجم کوچکی از هیدروکلریک اسید رقیق سیرشده با نقره‌کلرید در لوله موجود است (محلول درونی در بعضی الکترودها یک بافر حاوی یون کلرید است). یک سیم نقره‌ای در این محلول یک الکترود مرجع نقره / نقره‌کلرید تشکیل می‌دهد که به یکی از پایانه‌های وسیلهٔ اندازه‌گیری پتانسیل متصل می‌شود. الکترود کالومل به پایانهٔ دیگر وصل می‌شود.

---

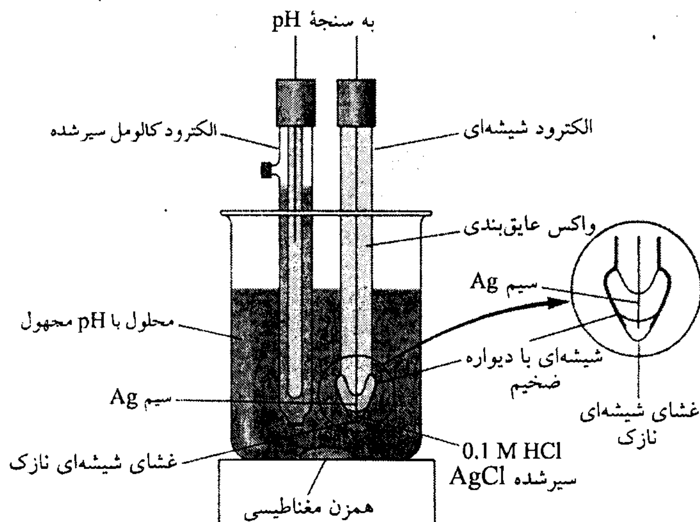
**مقاومت الکتریکی غشای یک الکترود شیشه‌ای نوعی (با ضخامت ۰٫۰۳ تا ۰٫۱ mm) برابر ۵۰ تا ۵۰۰ MΩ است.**

**الکترود مرجع بیرونی می‌تواند به‌جای SCE نشان‌داده‌شده در شکل ۱۸ـ۹، یک الکترود Ag/AgCl باشد.**

---



**شکل ۱۸ـ۸.** اولین الکترود شیشه‌ای عملی [۳]

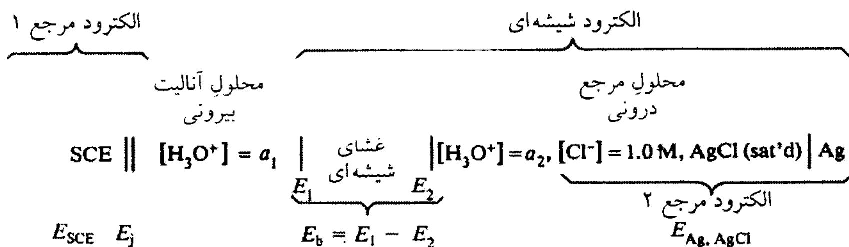



**شکل ۱۸ـ۹.** سیستم الکترود نوعی برای اندازه‌گیری pH

شکل ۱۸ـ۹ و نمودار شمایی این سلول در شکل ۱۸ـ۱۰ نشان می‌دهند که سیستم الکترودشیشه‌ای حاوی دو *الکترود* مرجع است: (۱) الکترود کالومل بیرونی و (۲) الکترود نقره / نقره‌کلرید درونی. با اینکه الکترود مرجع درونی قسمتی از الکترود شیشه‌ای است، ولی عنصر حساس به pH نیست. در عوض، *این غشای شیشه‌ای نازک در نوک الکترود است که به pH* جواب می‌دهد.

## ترکیب و ساختار غشای شیشه‌ای

بررسیهای سیستماتیک زیادی در مورد تأثیر ترکیب شیشه بر حساسیت غشاها به پروتون و



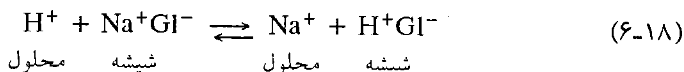

**شکل ۱۸ـ۱۰.** نمودار یک سلول شیشه / کالومل برای اندازه‌گیری pH

سایر کاتیونها انجام شده است و در حال حاضر تعدادی فرمولبندی برای ساخت الکترودها به‌کار می‌رود. شیشهٔ کرنینگ ۰۱۵ که به‌طور وسیعی برای غشاها به‌کار می‌رود، متشکل از تقریباً $Na_2O$ ۲۲٪، $CaO$ ۶٪، $SiO_2$ ۷۲٪ است. این غشا ویژگی عالی نسبت به یون هیدروژن تا pH حدود ۹ نشان می‌دهد. مع‌ذالک، در مقادیر pH بالاتر، شیشه تا حدی به یون سدیم و همچنین سایر کاتیونهای تک بار حساس می‌شود. امروزه فرمولبندی شیشه‌های دیگری به‌کار می‌رود که در آنها یونهای سدیم و کلسیم با درجات مختلفی با یونهای باریم و لیتیم جایگزین شده‌اند. این غشاها گزینش‌پذیری و عمر بالایی دارند.

به طوری‌که در شکل ۱۸-۱۱ نشان داده شده است. یک شیشهٔ سیلیکاتی مصرف‌شده برای غشاها متشکل از تعداد نامتناهی شبکه‌های سه بُعدی $SiO_4^{4-}$ است که در آنها هر سیلیسیم به چهار اکسیژن پیوندشده و هر اکسیژن به دو سیلیسیم متصل است. در درون منافذ این ساختار کاتیون کافی برای خنثی‌کردن بار منفی گروههای سیلیکات وجود دارد. کاتیونهای تک بار، مانند سدیم و لیتیم در درون شبکه متحرک‌اند و مسئول رسانش الکتریکی در درون غشا هستند.

دو سطح غشای شیشه‌ای قبل از اینکه به عنوان الکترود pH عمل کند، باید آبپوشیده شود. شیشه‌های نانمگیر به pH حساس نیستند. حتی شیشه‌ها نمگیر بعد از آب‌زدایی توسط نگهداری در یک خشکانه، حساسیت به pH خود را از دست می‌دهند. مع‌ذالک، این اثر برگشت‌پذیر است و بعد از خیساندن الکترود در آب، حساسیت خود را به دست می‌آورد.

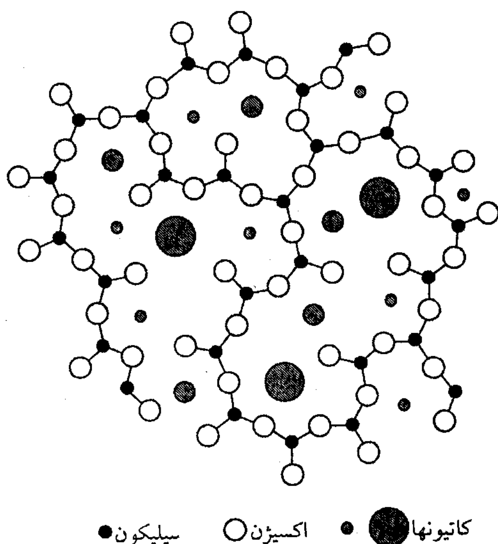
آب‌زدایی از یک غشای شیشه‌ای حساس به pH، شامل یک واکنش تبادل یونی بین کاتیونهای تک بار درون شبکه‌ای شیشه و پروتونهای محلول است. این فرایند فقط شامل کاتیونهای تک‌والانسی است، زیرا کاتیونهای دو یا سه‌والانسی به‌شدت در درون ساختار شبکه نگهداری شده‌اند و با یونهای موجود در محلول تبادل نمی‌شوند. بنابراین، واکنش تبادل یونی نوعی را می‌توان به صورت زیر نوشت:



$$\underset{\text{محلول}}{H^+} + \underset{\text{شیشه}}{Na^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{محلول}}{Na^+} + \underset{\text{شیشه}}{H^+Gl^-} \qquad (۱۸-۶)$$

**شیشه‌هایی که آب جذب می‌کنند، نمگیر نامیده می‌شوند.**

اتمهای اکسیژن متصل به تنها یک اتم سیلیسیم، مواضع $Gl^-$ با بار منفی هستند. ثابت تعادل این فرایند به‌حدی بزرگ است که سطوح یک غشای شیشه‌ای آبپوشیده معمولاً متشکل از تنها سیلیسیک اسید ($H^+Gl^-$) است. یک استثنا در این مورد در محیطهای به‌شدت قلیایی وجود دارد که در آنها غلظت یون هیدروژن بسیار کم و غلظت یون سدیم زیاد است؛ در اینجا، کسر قابل توجهی از مواضع با یونهای سدیم اشغال می‌شوند.



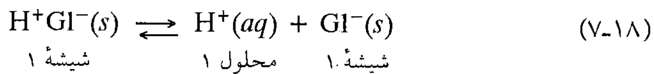

**شکل ۱۸-۱۱.** منظرهٔ سطح مقطع ساختار شیشهٔ سیلیکاتی. علاوه بر سه پیوند Si−O نشان داده شده، هر سیلیسیم به یک اتم اکسیژن دیگر، در بالا یا در پایین صفحهٔ کاغذ پیوند شده است [۴].

## پتانسیل غشا

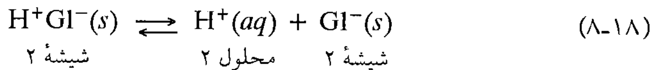
قسمت پایین شکل ۱۸-۱۰ چهار پتانسیلی را نشان می‌دهد که هنگام تعیین pH با یک الکترود شیشه‌ای در سلول ظاهر می‌شود. دو پتانسیل از این سه پتانسیل، $E_{Ag,AgCl}$ و $E_{SCE}$، پتانسیل الکترودهای مرجع است که ثابت باقی می‌ماند. پتانسیل سوم در عرض پل نمکی ظاهر می‌شود که الکترود کالومل را از محلول آنالیت جدا می‌کند. این اتصال و *پتانسیل اتصال* مربوط به آن، $E_j$، در تمام سلولهای مورد استفاده برای اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی غلظت یون مشاهده می‌شود. چهارمین و مهمترین پتانسیل نشان داده شده در شکل ۱۸-۱۰ *پتانسیل مرزی*، $E_b$، است که با *pH محلول آنالیت تغییر می‌کند*. دو الکترود مرجع به‌سادگی تماسهای الکتریکی با محلول را فراهم می‌کنند به نحوی که پتانسیل مرزی بتواند اندازه‌گیری شود.

## پتانسیل مرزی

در شکل ۱۸-۱۰ پتانسیل مرزی به این صورت نشان داده شده است که از دو پتانسیل $E_1$ و $E_2$ که در دو سطح غشای شیشه‌ای ظاهر می‌شوند، به وجود می‌آید. منبع این دو پتانسیل باری است که در نتیجهٔ واکنشهای زیر ظاهر می‌شود



$$\underset{\text{شیشهٔ ۱}}{H^+Gl^-(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{محلول ۱}}{H^+(aq)} + \underset{\text{شیشهٔ ۱}}{Gl^-(s)} \qquad (۷\text{-}۱۸)$$



$$\underset{\text{شیشهٔ ۲}}{H^+Gl^-(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{محلول ۲}}{H^+(aq)} + \underset{\text{شیشهٔ ۲}}{Gl^-(s)} \qquad (۸\text{-}۱۸)$$

که در آنها زیرنویس ۱ به سطح مشترک بین سطح خارجی شیشه و محلول آنالیت و زیرنویس ۲ به سطح مشترک بین محلول درونی و سطح درونی شیشه اشاره دارد. این دو واکنش باعث می‌شوند تا سطوح شیشه نسبت به محلولی که درآن فرو رفته‌اند دارای بار منفی شوند و لذا به دو پتانسیل $E_۱$ و $E_۲$ نشان داده شده در شکل ۱۸-۱۰ منجر گردند. موقعیت دو تعادلی که باعث به وجودآمدن این دو پتانسیل می‌شود، توسط غلظت یون هیدروژن در دو محلول در هر یک از دو طرف غشا تعیین می‌شود. زمانی‌که این دو موقعیت متفاوت باشند، سطحی که در آن تفکیک بیشتری روی دهد، نسبت به سطح دیگر منفی می‌شود. این تفاوت در بار، پتانسیل مرزی $E_b$ است که از طریق یک معادلهٔ نرنست مانند، به فعالیت یون هیدروژن در هر یک از محلولها ارتباط داده می‌شود

$$\boxed{E_b = E_۱ - E_۲ = ۰٫۰۵۹۲ \log \frac{a_۱}{a_۲}} \qquad (۹\text{-}۱۸)$$

که در آن $a_۱$ فعالیت محلول آنالیت و $a_۲$ فعالیت محلول درونی است. برای الکترود شیشه‌ای pH، فعالیت یون هیدروژن محلول درونی ثابت نگه‌داشته می‌شود و لذا معادلهٔ ۱۸-۹ به صورت زیر ساده می‌شود

$$E_b = L' + ۰٫۰۵۹۲ \log a_۱ = L' - ۰٫۰۵۹۲\ \mathrm{pH} \qquad (۱۰\text{-}۱۸)$$

که در آن

$$L' = -۰٫۰۵۹۲ \log a_۲$$

لذا پتانسیل مرزی معیاری از فعالیت یون هیدروژن محلول بیرونی است.

## پتانسیل الکترود شیشه‌ای

پتانسیل الکترود شیشه‌ای $E_{ind}$ سه جزء سازنده دارد: (۱) پتانسیل مرزی که با معادلهٔ ۱۸-۹ داده شده است، (۲) پتانسیل الکترود مرجع Ag/AgCl درونی و (۳) پتانسیل بی‌تقارن کوچک، $E_{asy}$، که به‌کُندی با زمان تغییر می‌کند و به این علت به وجود می‌آید که دو سطح غشا دقیقاً یکسان نیست. این امر را می‌توان به‌صورت معادلهٔ زیر نوشت

$$E_{\text{ind}} = E_{\text{b}} + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asy}}$$

با جایگزینی معادلهٔ ۱۸ـ۱۰ برای $E_{\text{b}}$ می‌دهد

$$E_{\text{ind}} = L' + ۰ر۰۵۹۲ \log a_۱ + E_{\text{Ag/AgCl}} + E_{\text{asy}}$$

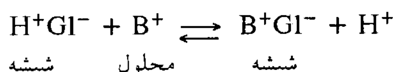
$$\boxed{E_{\text{ind}} = L + ۰ر۰۵۹۲ \log a_۱ = L - ۰ر۰۵۹۲ \text{ pH}} \qquad (۱۸\text{ـ}۱۱)$$

که در آن $L$ ترکیبی از سه جملهٔ ثابت است. معادلهٔ ۱۸ـ۱۱ و ۱۸ـ۳ را مقایسه کنید. گرچه این دو معادله در شکل مشابه‌اند، به خاطر داشته باشید که منابع پتانسیل الکترودهایی را که آنها تشریح می‌کنند به *طور کامل متفاوت‌اند.*

## خطای قلیایی

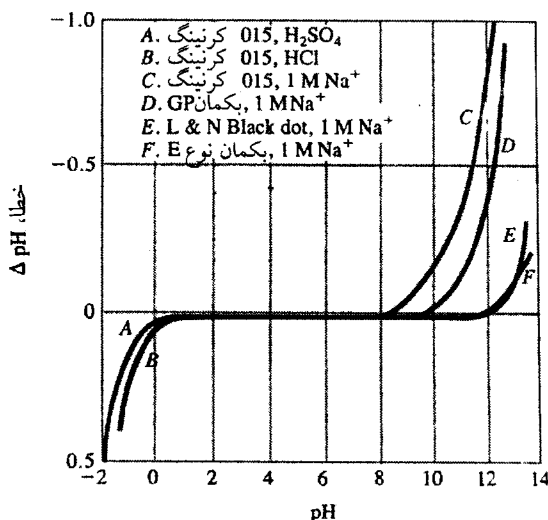
الکترود شیشه‌ای هم به غلظت یون هیدروژن و هم به یونهای فلزات قلیایی در محلول بازی جواب می‌دهد، بزرگی این *خطای قلیایی* برای چهار غشای شیشه‌ای مختلف در شکل ۱۸ـ۱۲ (منحنیهای $C$ تا $F$) نشان داده شده است، این منحنیها به محلولهایی اشاره دارند که در آنها غلظت یون سدیم در ۱ M ثابت نگه داشته شد، در حالی‌که pH تغییر یافت. توجه کنید که خطا منفی است (یعنی، مقادیر pH اندازه‌گیری شده کمتر از مقادیر واقعی است)؛ این امر پیشنهاد می‌کند که الکترود علاوه بر پروتون به یونهای سدیم نیز جواب می‌دهد. این مشاهدات با داده‌های به دست‌آمده برای محلولهای حاوی غلظتهای مختلفی از یون سدیم تأیید شده است. لذا در ۱۲ = pH، الکترود با غشای کرنینگ ۰۱۵ (منحنی $C$ در شکل ۱۸ـ۱۲) هنگامی‌که در یک محلول با غلظت سدیم ۱ M فرو رود، pH برابر ۱۱ر۳ را ثبت می‌کند، ولی اگر در محلول با غلظت یون سدیم ۰ر۱ M قرار گیرد، pH برابر ۱۱ر۷ را نشان می‌دهد: تمام کاتیونهای تک بار، خطای قلیایی تولید می‌کنند که بزرگی آن هم به کاتیون مورد سؤال و هم به ترکیب غشای شیشه‌ای بستگی دارد.

خطای قلیایی را می‌توان با فرض تعادل تبادل بین یونهای هیدروژن در سطح شیشه و کاتیونهای در محلول، به طور رضایت‌بخشی تشریح کرد. این فرایند به‌سادگی عکس فرایند نشان داده شده در معادلهٔ ۱۸ـ۶ است:



$$\underset{\text{شیشه}}{H^+Gl^-} + \underset{\text{محلول}}{B^+} \rightleftharpoons \underset{\text{شیشه}}{B^+Gl^-} + H^+$$

که در آن $B^+$ نمایندهٔ کاتیون تک بار مانند یون سدیم است. در محلولهای قلیایی، فعالیت یون سدیم در مقایسه با فعالیت یون هیدروژن به‌حدی بزرگ می‌شود که الکترود به هر دو گونه جواب می‌دهد.




**شکل ۱۸-۱۲.** خطای اسیدی و قلیایی برای الکترودهای شیشه‌ای برگزیده در $25\,^\circ C$ [۵]

### خطای اسیدی

به طوری که در شکل ۱۸-۱۲ نشان داده شده است، الکترود شیشه‌ای نوعی در محلول با pH کمتر از حدود ۵ر ۰، خطایی نشان می‌دهد که علامت آن عکس خطای قلیایی است. در این ناحیه pHهای قرائت‌شده بالا هستند. بزرگی خطا به عوامل مختلفی بستگی دارد و معمولاً خیلی تکرارپذیر نیست. علل خطای اسیدی کاملاً درک نشده‌اند.

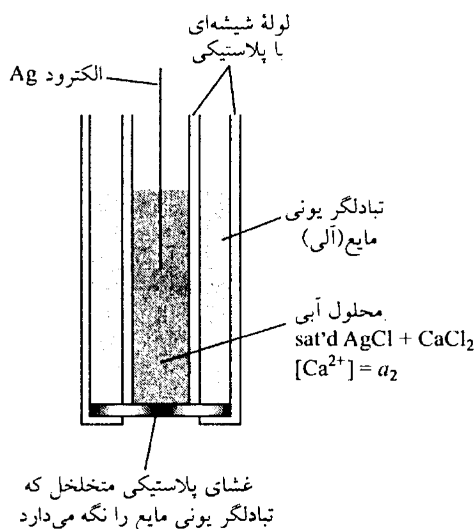
## ۱۸ د ـ ۴. الکترودهای شیشه‌ای برای سایر کاتیونها علاوه بر پروتون

خطای قلیایی در الکترودهای شیشه‌ای اولیه به بررسیهایی در مورد اثر ترکیب شیشه بر بزرگی این خطا منجر شد. یک نتیجهٔ این بررسیها ابداع شیشه‌هایی بوده است که خطای قلیایی برای آنها زیر pH حدود ۱۲ ناچیز است (منحنیهای $E$ و $F$ در شکل ۱۸-۱۲). مطالعات دیگر به کشف ترکیبهایی از شیشه منجر شده است که تعیین سایر کاتیونها علاوه بر هیدروژن را ممکن می‌سازند. واردکردن $Al_2O_3$ یا $B_2O_3$ در شیشه اثر مورد نظر را دارد. الکترودهای شیشه‌ای که اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی مستقیم گونه‌های تک‌بار مانند $Na^+$، $K^+$، $NH_4^+$، $Rb^+$، $Cs^+$، $Li^+$، $Ag^+$ را ممکن می‌سازند، ابداع شده‌اند. برخی از این شیشه‌ها به طور رضایت‌بخشی نسبت به کاتیونهای تک‌بار ویژه گزینش‌پذیرند. الکترودهای شیشه‌ای برای $Na^+$، $Li^+$ و $NH_4^+$ و غلظت کل کاتیونهای تک‌والانسی امروزه از منابع تجارتی در دسترس قرار می‌گیرد.

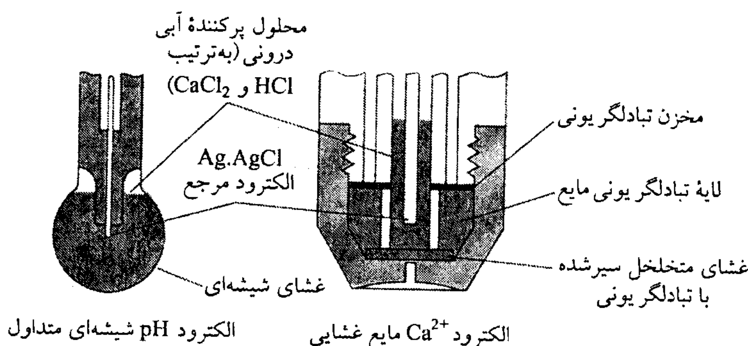
## ۱۸ د ـ ۵. الکترودهای مایع غشایی

الکترود مایع غشایی پتانسیلی در عرض سطح مشترک بین محلول حاوی آنالیت و تبادلگر یون مایعی ظاهر می‌سازد که به طور گزینشی با یون آنالیت پیوند می‌دهد. این الکترودها برای اندازه‌گیری پتاسیل‌سنجی مستقیم تعدادی از کاتیونهای چندوالانسی و همچنین برخی از آنیونها ساخته شده‌اند.

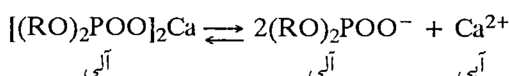
شمای یک الکترود مایع غشایی برای کلسیم در شکل ۱۸ـ۱۳ نشان داده شده است. این الکترود متشکل از اجزای زیر است: یک غشای رسانا که به‌طور گزینشی با یونهای کلیسم پیوند می‌دهد، یک محلول درونی حاوی غلظت ثابتی از کلسیم‌کلرید و یک الکترود نقره که با نقره‌کلرید پوشیده شده است تا یک الکترود مرجع درونی تشکیل دهد. به تشابهات بین الکترود مایع غشایی و الکترود شیشه‌ای نشان داده شده در شکل ۱۸ـ۱۴ توجه کنید. جزء فعال غشا، یک تبادلگر یونی است که متشکل از یک کلسیم دی‌الکیل فسفات می‌باشد که تقریباً در آب حل نمی‌شود. در الکترود نشان داده شده در شکلهای ۱۸ـ۱۳ و ۱۸ـ۱۴، تبادلگر یونی در یک مایع آلی امتزاج‌ناپذیر حل می‌شود که توسط گرانی به درون منافذ یک صفحهٔ متخلخل آبگریز وارد می‌شود. سپس صفحه به عنوان غشایی عمل می‌کند که محلول درونی را از محلول آنالیت جدا می‌سازد. در یک طراحی جدیدتر، تبادلگر یونی در یک ژل پلی‌وینیل‌کلرید سفت تثبیت می‌شود که به انتهای لوله چسبانده شده است که محلول درونی و الکترود مرجع را نگه می‌دارد. در هر یک از این دو طراحی، یک تعادل تفکیک در هر سطح مشترک غشا به وجود می‌آید که مشابه معادلات ۱۸ـ۷ و ۱۸ـ۸ است:




**شکل ۱۸ـ۱۳.** نمودار الکترود مایع غشایی برای $Ca^{2+}$




**شکل ۱۸-۱۴.** مقایسهٔ الکترود یون کلسیم مایع غشایی با الکترود شیشه‌ای



$$\underset{\text{آلی}}{[(RO)_2POO]_2Ca} \rightleftharpoons \underset{\text{آلی}}{2(RO)_2POO^-} + \underset{\text{آبی}}{Ca^{2+}}$$

که در آن R یک گروه آلیفاتیک با وزن مولکولی زیاد است. مانند الکترود شیشه‌ای، چنانچه میزان تفکیک تبادلگر یونی در یک سطح با میزان تفکیک در سطح دیگر تفاوت داشته باشد، پتانسیلی در عرض غشا ظاهر می‌شود. این پتانسیل نتیجهٔ تفاوت در فعالیت یون کلسیم محلولهای درونی و برونی است. رابطهٔ بین پتانسیل غشا و فعالیت یون کلسیم با رابطه‌ای داده می‌شود که مشابهٔ معادله ۱۸-۹ است:

$$E_b = E_۱ - E_۲ = \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \log \frac{a_۱}{a_۲} \qquad (۱۸\text{-}۱۲)$$

که در آن $a_۱$ و $a_۲$ به‌ترتیب فعالیت یون کلسیم در محلول برونی و درونی است. از آنجاکه فعالیت یون کلسیم محلول درونی ثابت است،

$$E_b = N + \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \log a_۱ = N - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \text{pCa} \qquad (۱۸\text{-}۱۳)$$

که در آن $N$ یک ثابت است (معادلات ۱۸-۱۳ و ۱۸-۱۰ را مقایسه کنید). توجه کنید که چون کلسیم یک یون دووالانسی است، لذا عدد ۲ در مخرج ضریب جملهٔ لگاریتمی ظاهر می‌شود.

شکل ۱۸-۱۴ جنبه‌های ساختاری یک الکترود شیشه غشایی و یک الکترود مایع غشایی

---

**آبگریز یعنی دافع آب. صفحهٔ آبگریز مایعات آلی را جذب ولی آب را دفع می‌کند.**

موجود تجارتی یون کلسیم را مقایسه می‌کند. گزارش شده است که حساسیت الکترود مایع غشایی برای یون کلسیم در مقایسه با یون منیزیم ۵۰ مرتبه و در مقایسه با یونهای سدیم یا پتاسیم ۱۰۰۰ مرتبه بیشتر است. فعالیت یون کلسیم به کوچکی $5 \times 10^{-7}$M را می‌توان اندازه گرفت. عملکرد الکترود در گسترهٔ pH از ۵٫۵ تا ۱۱ مستقل از pH است. در سطوح پایینتر pH، بدون شک یونهای هیدروژن جایگزین تعدادی از یونهای کلسیم در تبادلگر می‌شوند؛ در این حال الکترود علاوه بر pCa، به pH نیز حساس می‌شود.

الکترود مایع غشایی یون کلسیم وسیله‌ای ارزشمند برای پژوهشهای فیزیولوژیکی است، زیرا این یون نقش مهمی را در فرایندهایی مانند هدایت اعصاب، تشکیل استخوان، انقباض عضله، انبساط و انقباض قلب و کار مجاری کلیوی و احتمالاً فشار خون را به عهده دارد. اکثر این فرایندها بیشتر تحت تأثیر *فعالیت* یون کلسیم قرار دارند تا تحت تأثیر غلظت آن؛ البته فعالیت پارامتری است که با الکترود اندازه‌گیری می‌شود.

یک الکترود مایع غشایی ویژهٔ دیگر که برای مطالعات فیزیولوژیکی ارزش زیادی دارد، الکترود برای یون پتاسیم است، زیرا به نظر می‌رسد که انتقال پیامهای عصبی شامل حرکت این یونها در عرض غشاهای عصبی باشد. مطالعهٔ این فرایند نیاز به الکترودی دارد که بتواند غلظتهای کم یون پتاسیم را در حضور غلظتهای به مراتب بزرگتر یون سدیم آشکار سازد. چند الکترود مایع غشایی این نیاز را برآورده می‌کنند؛ یک غشای مایعی مبتنی بر آنتی‌بیوتیک والینومایسین، یک اتر حلقه‌ای است که تمایل زیادی برای یون پتاسیم دارد. با همین اهمیت می‌توان از مشاهدهٔ یک غشای مایعی متشکل از والینومایسین در دی‌فنیل‌اتر نام برد که از پاسخگویی آن نسبت به یون پتاسیم حدود $10^{4}$ مرتبه بزرگتر از پاسخگویی آن نسبت به یون سدیم است [۶]. عکس ریزی از یک الکترود کوچک به کار رفته برای تعیین میزان پتاسیم در یک یاختهٔ تک در شکل ۱۸ـ۱۵ نشان داده شده است.

---

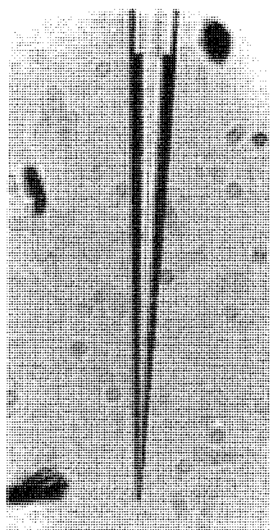
**الکترودهای یون‌گزین را می‌توان برای اندازه‌گیری فعالیت یونها در درون یک سلول زنده به کار برد.**

---

فهرستی از بعضی از الکترودهای مایع غشای تجارتی موجود در جدول ۱۸ـ۱ آمده است. الکترودهای حساس به آنیون، از یک محلول حاوی رزین تبادل آنیونی در یک حلال آلی استفاده می‌کنند. الکترودهای مایع غشایی که در آنها مایع تبادل در یک ژل پلی‌وینیل‌کلرید نگه داشته‌شده، برای $Ca^{2+}$، $K^{+}$، $NO_3^-$، $BF_4^-$ ابداع شده است. این الکترودها، ظاهر الکترودهای بلوری را دارند که در بخش زیر بررسی می‌شوند.

## ۱۸ د ـ ٦. الکترودهای بلور غشایی

پژوهش زیادی وقف توسعهٔ غشاهای جامدی شده است که گزینش‌پذیری آنها نسبت به آنیونها



**شکل ۱۸ـ۱۵.** عکس یک میکروالکترود مایعی تبادلگر یونی پتاسیم با $125\mu m$ تبادلگر یونی در نوک، عکس اصلی ۴۰۰ مرتبه بزرگ شده است [۷].

مشابهٔ رفتار بعضی از شیشه‌هایی است که نسبت به برخی از کاتیونها دارند. مشاهده کرده‌ایم که گزینش‌پذیری یک غشا مربوط به حضور محلهای آنیونی در سطح شیشه است که تمایل خاصی نسبت به بعضی از کاتیونها نشان می‌دهند. به همین نحو، می‌توان انتظار داشت که یک غشای با محلهای کاتیونی نسبت به آنیونها به طور گزینشی جواب دهد.

غشاهایی از قرصهای قالبی نقره هالیدها تهیه شده و با موفقیت در الکترودها برای تعیین گزینشی یونهای کلرید، برمید و یدید به‌کار رفته است. به علاوه، یک الکترود مبتنی بر یک غشای چند بلوری $Ag_2S$ توسط یکی از سازندگان برای تعیین یون سولفید ارائه شده است. در هر نوع غشا، یونهای نقره به اندازه کافی تحرک دارند تا الکتریسیته را از درون محیط جامد

**جدول ۱۸ـ۱ مشخصات الکترودهای مایع غشایی [۸]**

| یون آنالیت | گسترهٔ غلظت، M | مزاحمهای عمده |
|---|---|---|
| $Ca^{2+}$ | ۱۰° به $5 \times 10^{-7}$ | $Pb^{2+}$، $Fe^{2+}$، $Ni^{2+}$، $Hg^{2+}$، $Sr^{2+}$ |
| $Cl^-$ | ۱۰° به $5 \times 10^{-6}$ | $I^-$، $OH^-$، $SO_4^{2-}$ |
| $NO_3^-$ | ۱۰° به $7 \times 10^{-6}$ | $ClO_4^-$، $I^-$، $ClO_3^-$، $CN^-$، $Br^-$ |
| $ClO_4^-$ | ۱۰° به $7 \times 10^{-6}$ | $I^-$، $ClO_3^-$، $CN^-$، $Br^-$ |
| $K^+$ | ۱۰° به $1 \times 10^{-6}$ | $Cs^+$، $NH_4^+$، $Tl^+$ |
| سختی آب ($Ca^{2+} + Mg^{2+}$) | ۱۰° به $6 \times 10^{-6}$ | $Cu^{2+}$، $Zn^{2+}$، $Ni^{2+}$، $Sr^{2+}$، $Fe^{2+}$، $Ba^{2+}$ |

هدایت کنند. مخلوطهایی از $PbS$، $CdS$، و $CuS$ با $Ag_2S$، غشاهایی در اختیار می‌گذارند که به ترتیب برای یونهای $Pb^{2+}$، $Cd^{2+}$ و $Cu^{2+}$ گزینشی هستند؛ یون نقره باید در این غشاها حضور داشته باشد تا الکتریسیته را هدایت کنند، زیرا یونهای دووالانسی در بلورها نامتحرک‌اند.

پتانسیلی که در عرض الکترودهای حالت جامد بلوری ظاهر می‌شود، با رابطه‌ای مشابهٔ معادلهٔ ۱۸ـ۱۲ تشریح می‌شود.

یک الکترود بلوری برای یون فلوئورید نیز از منابع تجارتی در دسترس است. غشا متشکل از برشی از یک بلور تک لانتان فلوئورید است که برای ازدیاد هدایت الکتریکی آن با اوروپیم (II) فلوئورید آغشته شده است. غشا که بین یک محلول مرجع و محلولی که مورد اندازه‌گیری است نگه داشته شده است، پاسخی نظری به تغییرات فعالیت یون فلوئورید از $۱۰^{۰}$ تا $۱۰^{-۶}$ M در اختیار می‌گذارد. این الکترود برای یون فلوئورید در مقایسه با آنیونهای متداول دیگر تا چند هزار برابر گزینش‌پذیرتر است؛ به نظر می‌رسد که تنها یون هیدروکسید مزاحمت جدی ایجاد می‌کند. فهرستی از بعضی از الکترودهای حالت جامد که به طور تجارتی موجودند، در جدول ۱۸ـ۲ آمده است.

## ۱۸ د ـ ۷. ردیابهای گاز حس‌کن

شکل ۱۸ـ۱۶ جنبه‌های اساسی یک ردیاب گاز حس‌کن پتانسیل‌سنجی را نشان می‌دهد که متشکل از یک لولهٔ حاوی الکترود مرجع، یک الکترود یون ویژه و یک محلول الکترولیت

**جدول ۱۸ـ۲ مشخصات الکترودهای بلوری حالت جامد [۸]**

| یون آنالیت | گسترهٔ غلظت، M | مزاحمهای عمده |
|---|---|---|
| $Br^-$ | $Ag^+$: $۱۰^{۰}$ به $۵ \times ۱۰^{-۶}$ | $S^{2-}$، $I^-$، $CN^-$ |
| $Cd^{2+}$ | $Ag^+$: $۱۰^{-۱}$ به $۱ \times ۱۰^{-۷}$ | $Cu^{2+}$، $Ag^+$، $Hg^{2+}$، $Pb^{2+}$، $Fe^{2+}$ |
| $Cl^-$ | $Ag^+$: $۱۰^{۰}$ به $۵ \times ۱۰^{-۵}$ | $S^{2-}$، $Br^-$، $I^-$، $CN^-$ |
| $Cu^{2+}$ | $Ag^+$: $۱۰^{-۱}$ به $۱ \times ۱۰^{-۸}$ | $Cd^{2+}$، $Ag^+$، $Hg^{2+}$ |
| $CN^-$ | $Ag^+$: $۱۰^{-۲}$ به $۱ \times ۱۰^{-۶}$ | $S^{2-}$ |
| $F^-$ | $Ag^+$: Sat'd به $۱ \times ۱۰^{-۶}$ | $OH^-$ |
| $I^-$ | $Ag^+$: $۱۰^{۰}$ به $۵ \times ۱۰^{-۸}$ | |
| $Pb^{2+}$ | $Ag^+$: $۱۰^{-۱}$ به $۱ \times ۱۰^{-۶}$ | $Cu^{2+}$، $Ag^+$، $Hg^{2+}$ |
| $Ag^+/S^{2-}$ | $Ag^+$: $۱۰^{۰}$ به $۱ \times ۱۰^{-۷}$ | $Hg^{2+}$ |
| | $S^{2-}$: $۱۰^{۰}$ به $۱ \times ۱۰^{-۷}$ | |
| $SCN^-$ | $Ag^+$: $۱۰^{۰}$ به $۵ \times ۱۰^{-۶}$ | $S^{2-}$، $CN^-$، $Br^-$، $I^-$ |

است. یک غشای نازک، تعویض‌پذیر و گاز تراوا به یک سر لوله متصل است که به‌عنوان سدّی بین محلولهای درونی و آنالیت عمل می‌کند. به طوری که از شکل ۱۸ـ۱۶ دیده می‌شود، این وسیله یک سلول الکتروشیمیایی کامل است و بهتر است به جای الکترود، ردیاب نامیده شود. ردیابهای گاز حس‌کن کاربرد گسترده‌ای برای تعیین گازهای حل‌شده در آب و سایر حلالها پیدا کرده‌اند.

---

**ردیاب گاز حس‌کن یک *سلول* گالوانی است که پتانسیل آن به غلظت یک گاز در یک محلول مرتبط است.**

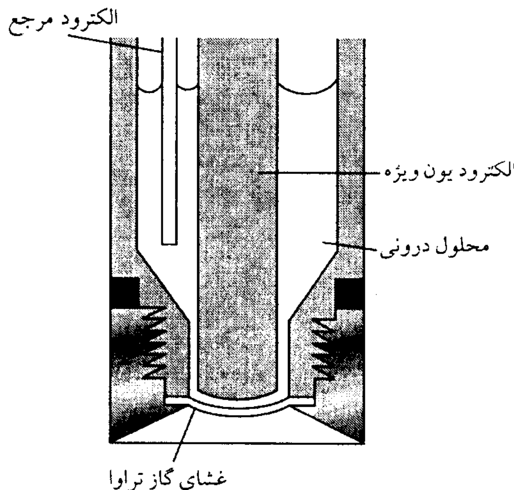
---

## ترکیب غشا

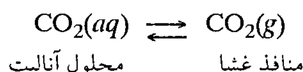
*غشای ریز منفذی* از یک بسپار آبگریز ساخته می‌شود. به طوری‌که از نام آن برمی‌آید، غشا منافذ زیادی دارد (اندازه متوسط منفذ کمتر از $1\mu m$ است) و عبور آزاد گازها را ممکن می‌سازد؛ همزمان، بسپار دافع آب، از واردشدن آب و یونهای حل‌شده به درون منافذ جلوگیری می‌کند. ضخامت غشا حدود ۱ر۰ mm است.

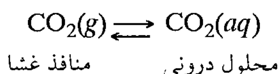
## مکانیسم جواب

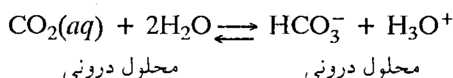
با استفاده از کربن‌دیوکسید به عنوان مثال، انتقال گاز به محلول درونی را می‌توان با مجموعه معادلات زیر نشان می دهد



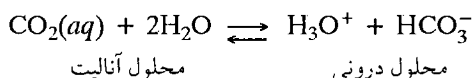

**شکل ۱۸ـ۱۶.** نمودار یک ردیاب گاز حس‌کن







تعادل آخری باعث می‌شود تا pH فیلم درونی تغییر کند. سپس این تغییر با سیستم الکترود شیشه / الکترود کالومل درونی آشکارسازی می‌شود. توصیف فرایند کل با جمع‌کردن سه معادلهٔ بالا به دست می‌آید:



می‌توان نشان داد که پتانسیل سلول درونی با رابطهٔ داده می‌شود،

$$E_{\text{سلول}} = L + ۰٫۰۵۹۲ \log[CO_2(aq)]_{ext} \qquad (۱۴\text{-}۱۸)$$

که در آن $L$ یک ثابت است. لذا، پتانسیل بین الکترود شیشه‌ای و الکترود مرجع در محلول درونی با غلظت $CO_2$ در محلول برونی تعیین می‌شود. توجه کنید که *هیچ الکترودی در تماس مستقیم با محلول آنالیت نیست*. بنابراین، این وسایل را به جای الکترودهای گاز حس‌کن، *سلولها* یا *ردیابهای* گاز حس‌کن می‌نامند. با این حال، این وسایل را در برخی از نوشتارها و بسیاری از جزوه‌های تبلیغاتی همچنان الکترود می‌نامند.

---

**اگرچه اغلب این وسایل را الکترودهای گاز حس‌کن می‌نامند، ولی به‌علت اینکه سلولهای الکتروشیمیایی کامل‌اند، باید ردیابهای گاز حس‌کن نامیده شوند.**

---

تنها گونه‌های مزاحم گازهای حل‌شده‌ای هستند که از درون غشا عبور می‌کنند و لذا بر pH محلول درونی اثر می‌گذارند. ویژگی یک ردیاب گاز، تنها به نفوذپذیری غشا بستگی دارد. ردیابهای گاز حس‌کن برای $CO_2$، $NO_2$، $H_2S$، $SO_2$، HF، HCN و $NH_3$ امروزه در بازار موجود است.

## ۱۸ هـ. دستگاه برای اندازه‌گیری پتانسیل سلول

اکثر سلولهای حاوی الکترود غشایی، مقاوت الکتریکی بسیار بالایی دارند (حدود ۱۰^۸ اهم یا بیشتر). برای اندازه‌گیری دقیق پتانسیل این گونه مدارهای با مقاومت بالا، لازم است ولت‌سنج یک مقاومت الکتریکی داشته باشد که بزرگی آن بسیار بزرگتر از مقاومت سلول مورد اندازه‌گیری باشد. در صورتی که مقاومت سنجه خیلی کم باشد، جریان از سلول کشیده می‌شود که در این حال پتانسیل خروجی آنرا پایین می‌آورد و لذا یک خطای منفی حاصل می‌شود. این اثر در شکل ۱۸ـ۱۷ نشان داده شده است که به صورت نموداری از خطای نسبی در پتانسیل خوانده‌شده به عنوان تابعی از مقاومت سنجه به مقاومت سلول رسم شده است. زمانی‌که مقاومت سنجه و مقاومت سلول یکی باشد، یک خطای نسبی حدود ٪۵۰− حاصل می‌شود. هنگامی‌که این نسبت ۱۰ باشد، خطای حدود ٪۹− و زمانی‌که این نسبت ۱۰۰۰ باشد، خطای نسبی کمتر از ٪۰٫۱ است.

**نکتهٔ ۱۸ـ۱**

**آزمایش پرستاری**

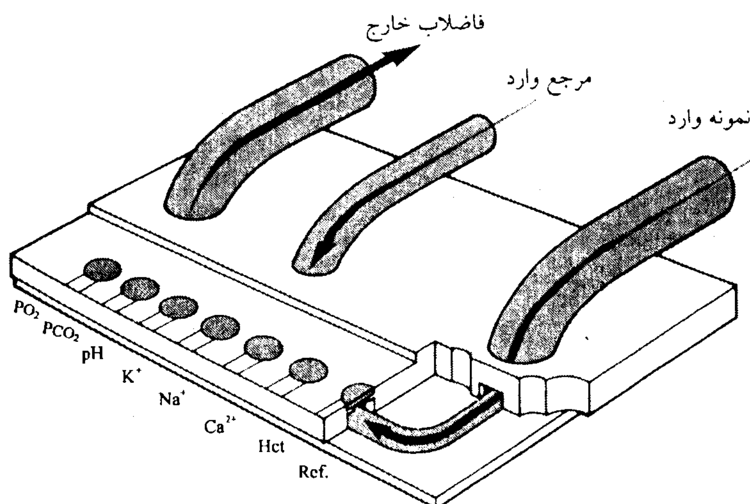
طب جدید به‌شدت به اندازه‌گیریهای تجزیه‌ای برای تشخیص و عمل در اتاق عمل و واحد مراقبتهای شدید وابسته است. گزارش فوری از گاز خون و غلظت الکترولیت خون به‌ویژه برای پزشک در این موارد مهم است. اغلب وقت کافی برای انتقال نمونه‌های خون به آزمایشگاههای بالینی، انجام تجزیه‌های مورد نیاز و گزارش نتایج به تخت بیمار وجود ندارد. در این زمینه، دستگاه خودکاری را تشریح می‌کنیم که به‌ویژه برای قرارگرفتن نزدیک بیمار طراحی شده است. این دستگاه غلظتهای اکسیژن، کربن‌دیوکسید، سدیم، پتاسیم و کلسیم و همچنین pH و هماتوکریت را در تمام خون اندازه می‌گیرد [۹]. آنالیتها، گسترهٔ اندازه‌گیریها و تفکیک اندازه‌گیریهای دستگاه در جدول زیر آمده است.

| آنالیت | گستره | تفکیک |
|---|---|---|
| $p_{O_2}$ | ۰ در ۷۶۰ mm Hg | ۱ mm Hg |
| $p_{CO_2}$ | ۵ در ۹۹ mm Hg | ۱ mm Hg |
| $Na^+$ | ۱۰۰ در ۲۰۰ mM | ۰٫۱ mM |
| $K^+$ | ۰٫۱ در ۹٫۹ mM | ۰٫۰۱ mM |
| $Ca^{2+}$ | ۰٫۱ در ۵٫۰ mM | ۰٫۰۱ mM |
| pH | ۶٫۸۰ در ۷٫۸۰ | ۰٫۰۱ |
| هماتوکریت | ۱۵ در ٪۵۲ | ٪۱ |

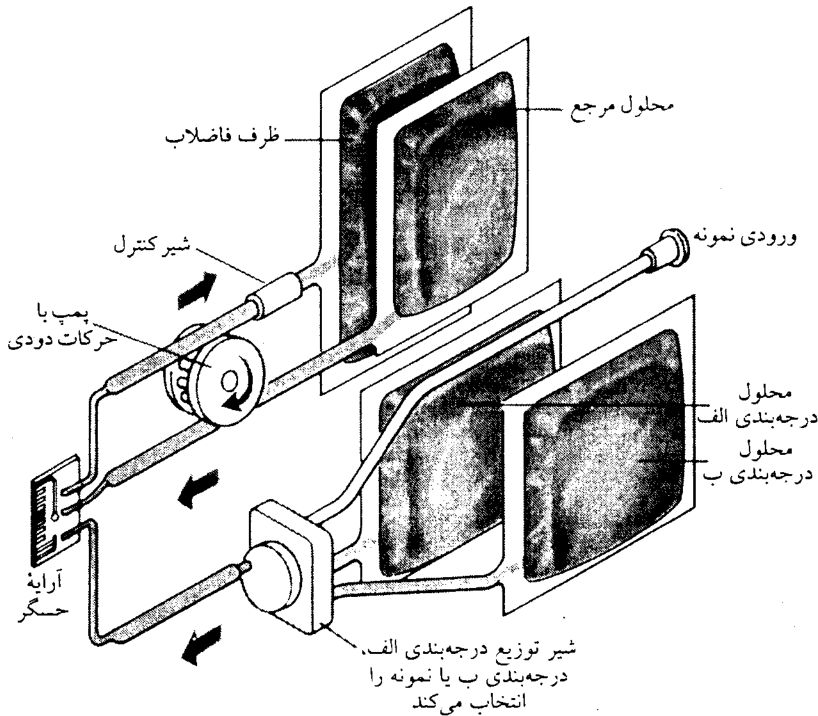
اکثر آنالیتها ($p_{CO_2}$، $Na^+$، $K^+$، $Ca^{2+}$ و pH) با اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی و با استفاده از تکنولوژی الکترود یون‌گزینی پایه غشایی تعیین می‌شوند؛ هماتوکریت با آشکارسازی رسانندگی الکترولیتی و $p_{O_2}$با حسگر حجم‌سنجی کلارک تعیین می‌شود [۱۰].

جزء سازندهٔ مرکزی تجزیه‌گر خون، آرایهٔ ظریف حسگر است که در شکل ۱۸ـالف آمده است. حسگرهای منفرد در طول یک کانال جریان باریک قرار دارند که به ورودی نمونه / درجه‌بندی، یک ورودی نمونهٔ مرجع برای ایجاد تماس جدید بین حسگرها و هر نمونه و یک محل خروجی فاضلاب متصل است. آرایهٔ حسگر به درون یک فشنگ یک‌بار مصرف قرار داده می‌شود که اجزای درونی آن در شکل ۱۸ـب نشان داده شده است. علاوه بر آرایهٔ حسگر، فشنگ حاوی اجزای زیر است: دو محلول استاندارد برای درجه‌بندی حسگرها؛ محلول مرجع؛ یک مخزن فاضلاب؛ یک شیر توزیع برای تعیین مسیر محلولها به حسگرها؛ و یک پمپ با حرکات دودی برای حرکت‌دادن محلولها.

دستگاه هنگامی درجه‌بندی می‌شود که شیر توزیع نشان داده شده در شکل ۱۸ـب، در یکی از دو موقعیت مربوط به دو محلول درجه‌بندی قرار داده شود. پمپ با حرکات دودی روشن می‌شود تا محلول مرجع جدید و سپس محلول درجه‌بندی را به درون محفظهٔ حسگر بکشد. بعد از یک زمان تعادلی کوتاه، حسگرها از روی دستگاه خوانده و در حافظهٔ یک میکروکامپیوتر ذخیره می‌شود. برای اندازه‌گیری روی نمونه‌های مریض، $200\,\mu L$ از کل خون به درون ورودی نمونه تزریق می‌شود، شیر توزیع در موقعیت خط نمونه قرار می‌گیرد، نمونه به درون محفظهٔ حسگر کشیده شده و حسگرها مانند قبل




**شکل ۱۸ـالف.** آرایهٔ ظریف حسگر

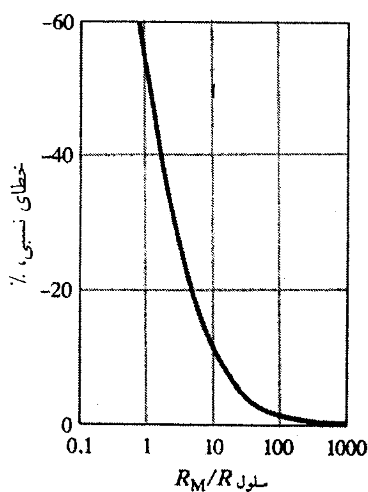



**شکل ۱۸-ب.** فشنگ یک‌بار مصرف برای کنترل گاز خون

خوانده می‌شود. سپس نتایج تجزیه روی یک صفحهٔ نرم برای بازیابی بعدی چاپ یا ذخیره می‌شود. تمام اعمال دستگاه تحت کنترل یک میکرو کامپیوتر است.

زمان آزمایش از زمان تزریق نمونه ۹۲ ثانیه است. درجه‌بندی به طور خودکار روی هر دو محلول درجه‌بندی هر ساعت و درجه‌بندیهای محلول تک هر دو دقیقه انجام می‌شوند. محلولهای درجه‌بندی در کیسه‌های پلاستیکی شکنندهٔ گاز ناتراوا طوری مهر و موم می‌شوند که امکان آلودگی با گازهای جوّ وجود ندارد. سیصد تجزیه را می‌توان طی هفت روز با هر فشنگ انجام داد. صحّت و دقت دستگاه روی کل نمونه‌های خون قابل مقایسه با دستگاههای پیشرفته در آزمایشگاههای بالینی است.

این نکته نشان می‌دهد که چگونه تکنولوژی جدید الکترود یون گزین همراه با کنترل میکرو کامپیوتر فرایند اندازه‌گیری و گزارش داده‌ها می‌توانند برای فراهم‌کردن اندازه‌گیریهای اساسی غلظت آنالیتها در کل خون به کار رود. اندازه‌گیریها سریع، صحیح و دقیق‌اند و در کنار تخت بیمار در اختیار پزشک قرار می‌گیرند.




**شکل ۱۸ـ۱۷.** خطای نسبی در اندازه‌گیری پتانسیل سلول به‌صورت تابعی از نسبت مقاومت الکتریکی سنجه $R_M$ به مقاومت سلول $R_{سلول}$

---

**هماتوکریت عبارت است از نسبت حجم یافته‌های قرمز خون به حجم کل نمونهٔ خون که به‌صورت درصد بیان می‌شود.**

---

ولت‌سنجهای رقمی مستقیم‌خوان با مقاومت بالای متعددی با مقاومتهای درونی $۱۰^{۱۱}$ تا $۱۰^{۱۲}$ اهم در بازار موجود است. این سنجه‌ها رامعمولاً *pH*سنج می‌نامند ولی بـهتر است *p*ـ یون‌سنج یا یون‌سنج بنامند، زیرا این وسایل اغلب برای اندازه‌گیری غلظت سایر یونها نیز به‌کار می‌روند.

علامت خوانده‌شده روی سنجه رقمی یا آنالوگ است (در حالت دوم، عقربه گسترهٔ مقیاسی از ۰ تا ۱۴ واحد pH را می‌پیماید). دقت برخی از سنجه‌ها حدود ۰ر۰۰۱ تا ۰ر۰۰۵ واحد pH است. به‌ندرت می‌توان pH را با چنین درجه‌ای از صحّت اندازه‌گیری کرد. خطاهای ±۰ر۰۲ تا ±۰ر۰۳ واحد pH نوعی است.

## ۱۸ و. اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی مستقیم

اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی مستقیم روشی مناسب و سریع برای تعیین فعالیت تعداد زیادی از کاتیونها و آنیونها در اختیار می‌گذارد. در اینجا، پتانسیل الکترود نشان‌دهندهٔ در تماس با محلول آنالیت، با پتانسیلی مقایسه می‌شود که هنگام فروبردن الکترود در یک یا چند محلول آنالیت با غلظت معلوم ظاهر می‌شود. در صورتی‌که جواب الکترود برای آنالیت ویژه باشد، که اغلب چـنین است، به هیچ مرحلهٔ جداسازی مقدماتی نیازی نیست. انـدازه‌گـیریهای پـتانسیل‌سنجی مسـتقیم را همچنین می‌توان برای کارهایی که به ثبت پیوسته و خودکار داده‌های تجزیه‌ای نیاز دارند، به‌کار برد.

## ۱۸ و ـ ۱. قرارداد علامت و معادلات برای پتانسیل‌سنجی مستقیم

قرارداد علامت برای پتانسیل‌سنجی با قرارداد تشریح‌شده در فصل ۱۵ برای پتانسیل الکترود استاندارد مطابقت دارد.* در این قرارداد، الکترود شناساگر همیشه به عنوان *کاتد* و الکترود مرجع به عنوان *آند* در نظر گرفته می‌شود.** لذا برای اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی مستقیم، پتانسیل یک سلول را می‌توان برحسب پتانسیلهای به وجود آمده توسط الکترود شناساگر، الکترود مرجع و پتانسیل اتصال بیان کرد:

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{j}} \qquad (۱۵\text{-}۱۸)$$

در بخش ۱۸ د جواب انواع مختلف الکترود های شناساگر به فعالیت آنالیتها را بررسی کرده‌ایم. برای کاتیون $X^{n+}$ در ۲۵°C، جواب الکترود شکل نرنستی کلی زیر را به خود می‌گیرد

$$E_{\text{ind}} = L - \frac{۰٫۰۵۹۲}{n}\,\text{pX} = L + \frac{۰٫۰۵۹۲}{n}\log a_{\text{X}} \qquad (۱۶\text{-}۱۸)$$

که در آن $L$ یک ثابت و $a_{\text{X}}$ فعالیت کاتیون است. برای الکترودهای شناساگر فلزی، $L$ معمولاً پتانسیل الکترود استاندارد است؛ برای الکترودهای غشایی، $L$ برابر مجموع چند ثابت، از جمله پتانسیل بی‌تقارن وابسته به زمان با بزرگی نامعلوم است.

جایگزینی معادلهٔ ۱۸-۱۶ در معادلهٔ ۱۸-۱۵ و نوآرایی، می‌دهد

$$\text{pX} = -\log a_{\text{X}} = -\frac{E_{\text{سلول}} - (E_{\text{j}} - E_{\text{ref}} + L)}{۰٫۰۵۹۲/n} \qquad (۱۷\text{-}۱۸)$$

جملات ثابت در پرانتز را می‌توان ترکیب کرد و ثابت جدید $K$ را به دست آورد

$$\boxed{\text{pX} = -\log a_{\text{X}} = -\frac{E_{\text{سلول}} - K}{۰٫۰۵۹۲/n} = -\frac{n\,(E_{\text{سلول}} - K)}{۰٫۰۵۹۲}} \qquad (۱۸\text{-}۱۸)$$

برای آنیون $A^{n-}$، علامت معادله ۱۸-۱۷ معکوس می‌شود:

$$\boxed{\text{pA} = \frac{E_{\text{سلول}} - K}{۰٫۰۵۹۲/n} = \frac{n\,(E_{\text{سلول}} - K)}{۰٫۰۵۹۲}} \qquad (۱۹\text{-}۱۸)$$

---

* بر طبق بیتس، قرارداد تشریح‌شده در اینجا توسط گروههای استانداردکننده در امریکا و انگلستان و همچنین IUPAC تأیید شده است [۱۱].

** در واقع، قرارداد علامت برای پتانسیل الکتردهای تشریح‌شده در بخش ۱۵ ج ـ ۳ نیز الکترود شناساگر را به عنوان کاتد با نوشتن نیم‌واکنشها همیشه به صورت کاهش در نظر می‌گیرد.

تمام روشهای پتانسیل‌سنجی مستقیم بر اساس معادله ۱۸ـ۱۸ یا ۱۸ـ۱۹ استوارند. تفاوت علامت در دو معادله، نتیجه‌ای با ارزش و مهم در روشی دارد که الکترودهای یون‌گزین به pH سنجها یا p-یون‌سنجها متصل می‌شوند. هنگامی‌که در معادله برای $E_{سلول}$ حل شوند، برای کاتیونها خواهیم داشت.

$$E_{سلول} = K - \frac{۰٫۰۵۹۲}{n}\,\mathrm{pX} \qquad (۱۸\text{ـ}۲۰)$$

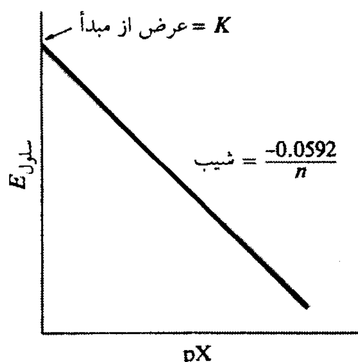
و برای آنیونها

$$E_{سلول} = K + \frac{۰٫۰۵۹۲}{n}\,\mathrm{pA} \qquad (۱۸\text{ـ}۲۱)$$

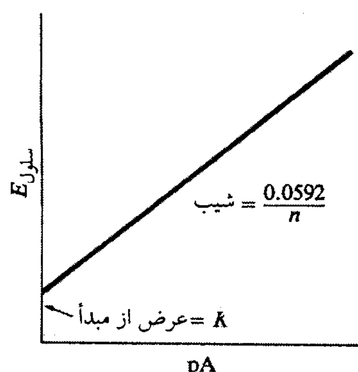
معادلهٔ ۱۸ـ۲۰ نشان می‌دهد که برای یک الکترود یون گزین، افزایش در pX به *کاهشی* در $E_{سلول}$ منجر می‌شود (شکل ۱۸ـ۱۸). لذا، چنانچه یک ولت‌سنج با مقاومت بالا، طبق روش متداول به سلول وصل شود، یعنی الکترود شناساگر به پایانهٔ مثبت، اعداد قرائت‌شده با افزایش pX، کاهش می‌یابد. برای حل این مشکل، سازندگان دستگاه معمولاً اتصالات را معکوس می‌کنند به نحوی که الکترودهای حساس به کاتیون به پایانهٔ منفی وسیلهٔ اندازه‌گیری ولتاژ متصل می‌شوند. لذا، اعداد قرائت‌شدهٔ روی سنجه با افزایش pX افزایش می‌یابند. از طرف دیگر، الکترودهای آنیون‌گزین به پایانهٔ مثبت سنجه وصل می‌شوند و لذا افزایش در pA نیز به اعداد قرائت‌شدهٔ بزرگتری منجر می‌شود (شکل ۱۸ـ۱۹).

## ۱۸ و ـ ۲. روش درجه‌بندی الکترود

به طوری‌که از بحث خود در بخش ۱۸ د ملاحظه شد، ثابت $K$ در معادلات ۱۸ـ۱۸ و ۱۸ـ۱۹ از




**شکل ۱۸ـ۱۸.** نمودار معادلهٔ ۱۸ـ۲۰ برای الکترودهای کاتیونی




**شکل ۱۸ـ۱۹.** نمودار معادلهٔ ۱۸ـ۲۱ برای الکترودهای آنیونی

چند ثابت تشکیل شده است که حداقل یکی از آنها، یعنی پتانسیل اتصال را نمی‌توان مستقیماً اندازه گرفت یا از داده‌های نظری محاسبه کرد. لذا، قبل از به کارگیری این معادلات برای تعیین pX یا pA، $K$ را باید به طور تجربی با محلول استانداردی از آنالیت ارزیابی کرد.

در روش درجه‌بندی الکترود، $K$ در معادلهٔ ۱۸ـ۱۸ و ۱۸ـ۱۹ با اندازه‌گیری $E_{\text{سلول}}$ برای یک یا چند محلول استاندارد با pX یا pA معلوم تعیین می‌شود. سپس فرض می‌شود که در اثر جایگزین‌کردن محلول استاندارد با محلول آنالیت، $K$ تغییر نمی‌کند. درجه‌بندی معمولاً همزمان با تعیین pX یا pA برای مجهول انجام می‌شود. در صورتی‌که اندازه‌گیریها بیش از چند ساعت ادامه یابد، به علت تغییرات کُند در پتانسیل بی‌تقارن، به درجه‌بندی مجدد الکترودهای غشایی نیاز خواهد بود.

روش درجه‌بندی الکترود از امتیازات سادگی، سرعت و کاربردپذیری در کنترل پیوستهٔ pX یا pA برخوردار است. مع‌ذالک، به‌علت عدم قطعیت در پتانسیلهای اتصال، صحّت نسبتاً محدودی دارد.

## خطای ذاتی در روش درجه‌بندی الکترود

عیب جدی روش درجه‌بندی الکترود خطای ذاتی است که از فرض اینکه $K$ در معادلات ۱۸ـ۱۸ و ۱۸ـ۱۹ بعد از درجه‌بندی ثابت می‌ماند، ناشی می‌شود. از آنجا که ترکیب الکترولیت مجهول تقریباً همیشه با ترکیب محلول به‌کار رفته برای درجه‌بندی متفاوت است، لذا این فرض به‌ندرت می‌تواند صحیح باشد، در نتیجه، عبارت پتانسیل اتصال حاوی $K$، حتی اگر پل نمکی به‌کار رود، کمی تغییر می‌کند. این خط اغلب در حدود ۱ mV یا بیشتر است. متأسفانه به‌علت ماهیت رابطهٔ پتانسیل / فعالیت، چنین عدم قطعیتی، اثر تقویت‌شده‌ای روی صحّت ذاتی تجزیه دارد.

خطای نسبی در غلظت آنالیت را می‌توان از معادلهٔ زیر ارزیابی کرد [۱۲]:

$$\text{درصد خطای نسبی} = \frac{\Delta a_1}{a_1} \times ۱۰۰\% = ۳٫۸۹ \times ۱۰^{۳}\, n\,\Delta K\% \approx ۴۰۰۰\, n\,\Delta K\%$$

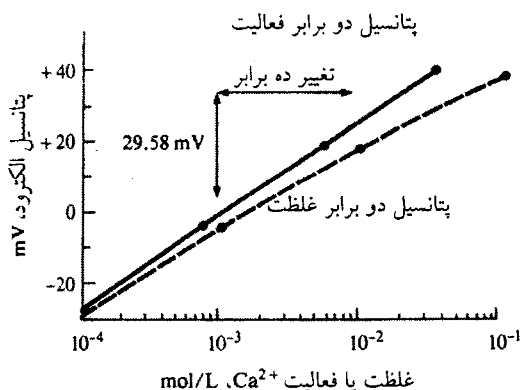
کمیت $\Delta a_1/a_1$ خطای نسبی در $a_1$ مربوط به عدم قطعیت $\Delta K$ در $K$ است. مثلاً اگر $\Delta K$ برابر ۰٫۰۰۱ V ± باشد، یک خطای نسبی در فعالیت حدود $\pm ۴n\%$ را می‌توان انتظار داشت. *شایان توجه است که این خطا مشخصهٔ تمام اندازه‌گیریهای شامل سلولهایی است که حاوی یک پل نمکی هستند و این خطا را نمی‌توان حتی با دقیقترین اندازه‌گیریهای پتانسیل سلولها یا با حساسترین و دقیقترین وسایل اندازه‌گیری حذف کرد.*

### فعالیت در برابر غلظت

جواب الکترود به جای غلظت آنالیت، به فعالیت آن وابسته است. معذالک معمولاً غلظت موردنظر است و تعیین این کمیت از اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی به داده‌های ضریب فعالیت نیاز دارد. از آنجا که قدرت یونی محلول معلوم نیست یا به‌حدی بزرگ است که نمی‌توان از معادلهٔ دبای ـ هوکل استفاده کرد، لذا ضریب فعالیت به‌ندرت در دسترس قرار دارند.

تفاوت بین فعالیت و غلظت در شکل ۱۸ـ۲۰ نشان داده شده است که در آن جواب الکترود یون الکترود یون کلسیم در برابر تابع لگاریتمی *غلظت* کلسیم کلرید رسم شده است. عدم خطی‌بودن مربوط به افزایش در قدرت یونی و در نتیجه کاهش در فعالیت یون کلسیم با افزایش غلظت الکترولیت است. منحنی بالایی هنگامی به دست می‌آید که غلظتها به فعالیتها تبدیل شوند. شیب نظری این خط ۰٫۰۲۹۶ = ۲ / ۰٫۰۵۹۲.

ضرایب فعالیت برای گونه‌های تک‌بار در مقایسه با ضرایب فعالیت گونه‌های چندبار به




**شکل ۱۸ـ۲۰.** جواب الکترود مایع غشایی به تغییرات در غلظت و فعالیت یون کلسیم

مراتب کمتر تحت تأثیر تغییرات قدرت یونی قرار می‌گیرند. لذا، اثر نشان داده‌شده در شکل ۱۸-۲۰ برای الکترودهایی که به $H^+$، $Na^+$ و سایر یونهای تک‌والانسی جواب می‌دهند کمتر مشهود است.

در اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی pH، pH بافر استاندارد به‌کار رفته برای درجه‌بندی معمولاً مبتنی بر فعالیت یونهای هیدروژن است. لذا، نتایج نیز روی مقیاس فعالیت هستند. در صورتی‌که نمونهٔ مجهول قدرت یونی بالایی داشته باشد، *غلظت* یون هیدروژن تفاوت قابل ملاحظه‌ای با فعالیت اندازه‌گیری‌شده خواهد داشت.

---

**بسیاری از واکنشهای شیمیایی مهم از نظر فیزیولوژیکی، به جای غلظت به فعالیت یونهای فلزی بستگی دارند.**

---

یک روش آشکار برای تبدیل اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی از فعالیت به غلظت، استفاده از منحنی درجه‌بندی تجربی است که در منحنی پایینی شکل ۱۸-۲۰ نشان داده شده است. برای اینکه این روش موفقیت‌آمیز باشد، لازم است که قدرت یونی استانداردها اساساً با قدرت یونی محلول آنالیت یکسان شود. یکسان‌کردن قدرت یونی استانداردها با قدرت یونی نمونه‌ها، به‌ویژه برای نمونه‌هایی که از نظر شیمیایی پیچیده‌اند، مشکل است

در مواردی که غلظت الکترولیتها خیلی زیاد نباشد، اغلب مفید است که مقدار اضافی اندازه‌گیری شدهٔ خیلی زیادی از یک الکترولیت بی‌اثر هم به نمونه‌ها و هم به استانداردهای درجه‌بندی بیفزاییم. تحت این شرایط، اثر الکترولیت نمونهٔ اضافه شده ناچیز می‌شود و منحنی درجه‌بندی تجربی، نتایج را برحسب غلظت به دست می‌دهد. مثلاً، این روش برای تعیین پتانسیل‌سنجی یون فلوئورید در آب آشامیدنی به‌کار رفته است. در اینجا، هم نمونه‌ها و هم استانداردها را با محلولی که حاوی سدیم کلرید و یک بافر استات و یک بافر سیترات است، رقیق می‌کنند؛ رقیق‌کننده به اندازهٔ کافی غلیظ است به‌نحوی که نمونه‌ها و استانداردها به طور محسوسی از لحاظ قدرت یونی با یکدیگر تفاوتی ندارند. این روش وسیله‌ای سریع برای اندازه‌گیری غلظت فلوئورید در گسترهٔ قسمت در میلیون با صحّتی حدود ٪۵ نسبی در اختیار می‌گذارد.

---

**TISAB[1] (بافر تنظیم‌کنندهٔ کل قدرت یونی) برای کنترل قدرت یونی) و pH نمونه‌ها در اندازه‌گیریهای الکترود یون گزین به‌کار می‌رود.**

---

1. Total ionic strength adjustment buffer

## ۱۸ و ـ ۳. روش افزایش استاندارد

روش افزایش استاندارد شامل تعیین پتانسیل سیستم الکترود قبل و بعد از افزایش‌حجم معلومی از یک استاندارد به حجم معلومی از محلول آنالیت است. اغلب مقداری اضافی از یک الکترولیت در آغاز به محلول آنالیت اضافه می‌شود تا از جابه‌جایی عمده در قدرت یونی که ممکن است با افزایش استاندارد همراه باشد، جلوگیری کند. مانند همیشه، لازم است فرض شود که پتانسیل اتصال طی دو اندازه‌گیری ثابت می‌ماند.

### مثال ۱۸-۱

یک سلول متشکل از یک الکترود کالومل سیرشده و یک الکترود یون روی هنگامی‌که در ۵۰٫۰۰ mL نمونه فرو رفت، پتانسیلی برابر −۰٫۴۷۰۶ V نشان داد. افزایش ۵٫۰۰ mL از محلول استاندارد سرب ۰٫۰۲۰۰۰ M باعث شد تا پتانسیل به −۰٫۴۴۹۰ V جابه‌جا شود. غلظت مولار سرب در نمونه را محاسبه کنید.

فرض می‌کنیم که فعالیت $Pb^{2+}$ تقریباً برابر $[Pb^{2+}]$ است و معادلهٔ ۱۸-۱۸ را به کار می‌بریم، لذا،

$$pPb = -\log [Pb^{2+}] = -\frac{E'_{\text{سلول}} - K}{۰٫۰۵۹۲/۲}$$

که در آن $E'_{\text{سلول}}$ پتانسیل اندازه‌گیری‌شدهٔ آغازی (−۰٫۴۷۰۶ V) است.

بعد از اینکه محلول استاندارد اضافه شد، پتانسیل $E''_{\text{سلول}}$ (−۰٫۴۴۹۰ V) می‌شود، و

$$-\log \frac{۵۰٫۰۰ \times [Pb^{2+}] + ۵٫۰۰ \times ۰٫۰۲۰۰}{۵۰٫۰۰ + ۵٫۰۰} = -\frac{E''_{\text{سلول}} - K}{۰٫۰۵۹۲/۲}$$

$$-\log (۰٫۹۰۹۱\,[Pb^{2+}] + ۱٫۸۱۸ \times ۱۰^{-۳}) = -\frac{E''_{\text{سلول}} - K}{۰٫۰۵۹۲/۲}$$

کسر این معادله از معادلهٔ اول می‌دهد

$$\frac{[Pb^{2+}]}{-\log ۰٫۹۰۹۱\,[Pb^{2+}] + ۱٫۸۱۸ \times ۱۰^{-۳}} = \frac{۲\,(E''_{\text{سلول}} - E'_{\text{سلول}})}{۰٫۰۵۹۲}$$

$$= \frac{۲[-۰٫۴۴۹۰ - (-۰٫۴۷۰۶)]}{۰٫۰۵۹۲} = ۰٫۷۲۹۷$$

$$\frac{[Pb^{2+}]}{۰٫۹۰۹۱\,[Pb^{2+}] + ۱٫۸۱۸ \times ۱۰^{-۳}} = \text{antilog}\,(-۰٫۷۲۹۷) = ۰٫۱۸۶۳$$

$$[Pb^{2+}] = ۴٫۰۸ \times ۱۰^{-۴}\,M$$

## ۱۸ و ـ ۴. اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی pH با الکترود شیشه‌ای [۱۳]

الکترود شیشه‌ای مسلماً مهمترین الکترود شناساگر برای یون هیدروژن است.[۱] کاربرد آن آسان است و تحت تأثیر تعداد کمی از مزاحمهای مؤثر بر سایر الکترودهای حساس به pH قرار می‌گیرد.

سیستم الکترودی شیشه /کالومل از چند جهت وسیلهٔ فوق‌العاده‌ای برای اندازه‌گیری pH در شرایط مختلف است. این الکترود را می‌توان بدون مزاحمت در محلولهای محتوی اکسنده‌های قوی، کاهنده‌های قوی، پروتئینها و گازها به‌کار برد؛ pH سیالات گرانرو یا حتی نیم‌جامد را می‌توان اندازه گرفت. الکترودهایی برای کارهای خاص نیز در دسترس است. در بین این الکترودهای خاص می‌توان از انواع ذیل نام برد: الکترودهای کوچکی که برای اندازه‌گیری pH در یک قطره محلول (یا کمتر) در حفرهٔ دندان، یا در عرق روی پوست به‌کار برده می‌شوند؛ میکروالکترودهایی که اندازه‌گیری pH در درون یک سلول زنده را میسر می‌سازند؛ الکترودهای مقاومی برای واردکردن در جریان یک مایع جاری که کنترل پیوسته pH را ممکن می‌سازند؛ و الکترودهای کوچکی که برای اندازه‌گیری قدرت اسیدی محتوای معده می‌توانند بلعیده شوند (الکترود کالومل را در دهان نگه می‌دارند).

### خطاهایی که بر اندازه‌گیری pH با الکترود شیشه‌ای مؤثرند

حضور pH سنج در همه‌جا و کاربردپذیری عمومی الکترود شیشه‌ای ممکن است این تصور را به شیمیدان بدهد که هر اندازه‌گیری به دست آمده با چنین دستگاهی مسلماً صحیح است. از آنجا که محدودیتهای مشخصی در مورد این سیستم الکترودی وجود دارد، لذا باید در برابر چنین احساس اطمینان غلطی کاملاً محتاط بود. بعضی از این محدودیتها که در بخشهای گذشته بحث شدند شامل موارد زیرند:

۱ـ *خطای قلیایی*. الکترود شیشه‌ای معمولی در مقادیر pH بزرگتر از ۹، نسبت به یونهای فلزات قلیایی قدری حساس می‌شود و در نتیجه pH پایینتری به دست می‌دهد.

۲ـ *خطای اسیدی*. در pH کمتر از ۵ر۰، مقادیر به‌دست آمده با الکترود شیشه‌ای قدری بالاست.

---

۱. نوع جدیدی از الکترود pH حالت جامد اخیراً به بازار عرضه شده است. این الکترود یک ترانزیستور اثر میدان حساس به یون است که پتانسیل خروجی آن با رابطه‌ای مشابهٔ معادلهٔ ۱۸-۱۱ تشریح می‌شود. مزیت این نوع الکترود در مقایسه با الکترود شیشه‌ای، اندازهٔ کوچک، مقاوم‌بودن، جواب سریع و امپدانس خروجی پایین آن است. برای توصیف این نوع الکترودهای ترانزیستوری مرجع ۱۴ را ببینید.

۳ـ *آب‌زدایی.* آب‌زدایی ممکن است باعث عملکرد نامنظم الکترود شود.

۴ـ *خطاهای در محلولهای با قدرت یونی پایین.* مشاهده شده است که چنانچه pH نمونه‌های با قدرت یونی پایین، مانند آب دریاچه یا رودخانه با سیستم الکترودی شیشه /کالومل اندازه‌گیری شود، خطاهای قابل توجهی (به بزرگی ۱ تا ۲ واحد pH) ممکن است حاصل شود [۱۵]. نشان داده شده است که منبع عمدهٔ چنین خطایی پتانسیلهای اتصال ناتکرارپذیری است که ظاهراً از گرفتگی جزئی توپی یا صفحهٔ متخلخلی ناشی می‌شوند که برای محدودکردن جریان مایع از پل نمکی به درون محلول آنالیت به‌کار می‌رود. برای رفع این مشکل، اتصالات نفوذ آزاد (FDJ)[1] از انواع مختلف طراحی شده است و یکی به طور تجارتی تولید می‌شود.

---

**در اندازه‌گیری pH محلولهای بافری‌نشدهٔ تقریباً خنثی، مانند نمونه‌هایی از دریاچه یا رودخانه، باید دقت لازم به عمل آید.**

---

۵ـ تغییر در *پتانسیل اتصال.* یک منبع اولیهٔ عدم قطعیت که برای آن نمی‌توان تصحیحی اعمال کرد، تغییر در پتانسیل اتصال حاصل از تفاوتهای در ترکیب محلول استاندارد و محلول مجهول است.

۶ـ *خطادر pH در بافر استاندارد.* هر عدم دقتی در تهیهٔ بافر به‌کار برده شده برای درجه‌بندی یا تغییراتی در ترکیب آن طی نگهداری، باعث خطایی در اندازه‌گیریهای بعدی pH می‌شود. یکی از دلایل متداول فاسدشدن این محلولها، تأثیر باکتریها بر اجزای سازندهٔ آلی بافرهاست.

## تعریف عملیاتی pH

کاربردپذیری pH به عنوان معیاری از قدرت اسیدی و بازی محیطهای آبی، موجودبودن گستردهٔ الکترودهای شیشه‌ای تجارتی و افزایش نسبتاً جدید pH سنجهای حالت جامد ارزان باعث شده است که اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی pH شاید به صورت متداولترین تکنیک در تمام رشته‌های علوم درآید. لذا، بی‌نهایت مهم است که pH به طریقی تعریف شود که در زمانهای مختلف و در آزمایشگاههای متفاوت در سراسر جهان به‌سهولت تکرارپذیر باشد. برای پیروی از این شرایط، لازم است pH به صورت عملیاتی، یعنی به طریقی که اندازه‌گیری انجام می‌گیرد، تعریف شود. تنها در این صورت است که pH اندازه‌گیری شده توسط یک آزمایشگر برابر pH اندازه‌گیری‌شده توسط دیگری خواهد بود.

---

1. Free Diffusion Junction

---

**شاید متداولترین تکنیک دستگاهی تجزیه‌ای اندازه‌گیری pH باشد.**

**طبق تعریف، pH چیزی است که با یک الکترود شیشه‌ای و یک pH سنج اندازه‌گیری می‌کنید. این تقریباً با تعریف نظری $pH = -\log a_{H^+}$ یکی است.**

**تعریف عملیاتی یک کمیت، کمیت را برحسب اینکه چگونه آن کمیت اندازه‌گیری می‌شود، تعریف می‌کند.**

---

تعریف عملیاتی pH توسط مؤسسهٔ ملی استانداردها و تکنولوژی (NIST) و توسط IUPAC پیشنهاد شده است. این تعریف براساس درجه‌بندی مستقیم pH سنج با بافرهای استاندارد به‌دقت تعیین‌شده و سپس پتانسیل‌سنجی pH محلولهای مجهول استوار است.

مثلاً، سیستم شیشه /کالومل در شکل ۱۸ـ۹ را در نظر بگیرید. هنگامی‌که این الکترودها در بافر استانداردی فرو روند، با اعمال معادلهٔ ۱۸ـ۱۸، می‌توان نوشت

$$pH_S = -\frac{E_S - K}{۰٫۰۵۹۲}$$

که در آن $E_S$ پتانسیل سلول هنگام قرارگرفتن الکترود در بافر است.

به همین نحو، چنانچه پتانسیل سلول هنگام فرورفتن الکترود در یک محلول با pH مجهول با $E_U$ نشان داده شود، خواهیم داشت

$$pH_U = -\frac{E_U - K}{۰٫۰۵۹۲}$$

از تفریق معادلهٔ اول از معادلهٔ دوم و حل برای $pH_U$، خواهیم داشت

$$pH_U = pH_S - \frac{(E_U - E_S)}{۰٫۰۵۹۲} \qquad (۱۸\text{ـ}۲۲)$$

معادلهٔ ۱۸ـ۲۲ در سراسر جهان به عنوان *تعریف عملیاتی pH* پذیرفته شده است.

پژوهشگران در NIST و جاهای دیگر، سلولهای بدون اتصال مایعی را برای مطالعهٔ بافرهای استاندارد اولیه به طور گسترده‌ای به‌کار برده‌اند. برخی از خواص این بافرها به طور مفصل بحث و نشان داده شده است [۱۶]. برای کاربرد عمومی، بافرها را می‌توان از واکنشگرهای آزمایشگاهی نسبتاً ارزان تهیه کرد. برای کار دقیق، بافرهای تأییدشده را می‌توان از NIST خریداری کرد.

## ۱۸ ز. تیتراسیونهای پتانسیل‌سنجی

*تیتراسیون پتانسیل‌سنجی* شامل اندازه‌گیری پتانسیل یک الکترود شناساگر مناسب به عنوان تابعی از حجم تیتران است. اطلاعات به‌دست آمده توسط تیتراسیون پتانسیل‌سنجی با اطلاعات حاصل از اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی مستقیم یکی نیست. مثلاً، اندازه‌گیری مستقیم محلولهای M ۰٫۱۰۰ هیدروکلریک‌اسید و استیک اسید، غلظتهای یون هیدروژن کاملاً متفاوتی به دست می‌دهد، زیرا استیک اسید فقط به طور جزئی تفکیک می‌شود. در مقابل، تیتراسیون پتانسیل‌سنجی حجمهای یکسانی از دو اسید، به مقدار یکسانی از باز استاندارد نیاز خواهد داشت، زیرا هر دو جسم حل‌شده تعداد پروتونهای تیترپذیر مساوی دارند.

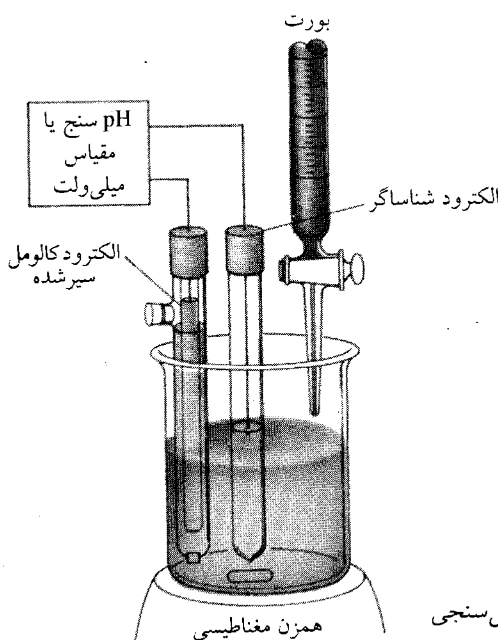
تیتراسیونهای پتانسیل‌سنجی داده‌هایی در اختیار می‌گذارند که در مقایسه با داده‌های حاصل از به‌کارگیری شناساگرهای شیمیایی مطمئنترند و به‌ویژه با محلولهای رنگی و کدر و برای آشکارسازی حضور گونه‌های غیرقابل انتظار مفیدند. این تیتراسیونها به‌آسانی خودکار می‌شوند. از طرف دیگر، عیب تیتراسیونهای پتانسیل‌سنجی دستی در مقایسه با تیتراسیونهای شامل شناساگرها این است که به زمان بیشتری نیاز دارند.

---

**تیترکننده‌های *خودکار* برای انجام تیتراسیونهای پتانسیل‌سنجی توسط چندسازندهٔ دستگاه ارائه می‌شوند. تصویر صفحهٔ رنگی شمارهٔ ۱۸ مثالی از یک تیترکنندهٔ خودکار نوعی را به نمایش می‌گذارد.**

---

شکل ۱۸ـ۲۱ یک دستگاه نوعی برای انجام یک تیتراسیون پتانسیل‌سنجی دستی را نشان

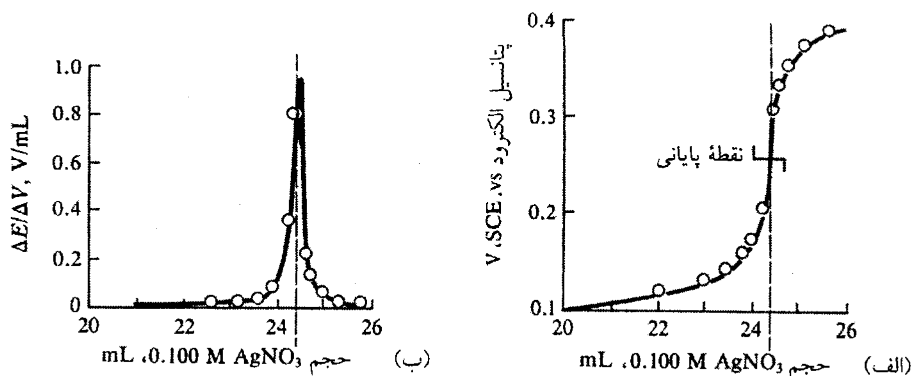


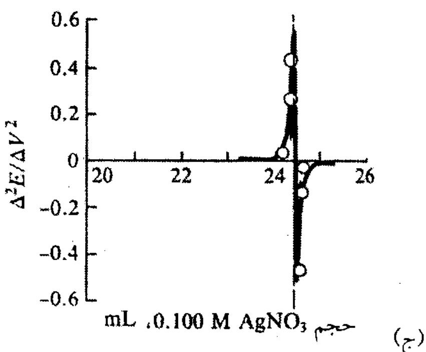

**شکل ۱۸ـ۲۱.** دستگاه برای تیتراسیون پتانسیل‌سنجی

می‌دهد. استفاده از آن شامل اندازه‌گیری و ثبت پتانسیل سلول (برحسب واحد میلی‌ولت یا pH، برحسب مورد) بعد از هر افزایش واکنشگر است. در آغاز تیتراسیون، تیتران با حجمهای بزرگی افزوده می‌شود و با نزدیک‌شدن به نقطه پایانی (که با تغییرات بزرگی در جواب به ازای واحد حجم نشان داده می‌شود) حجمهای تیتران کوچکتر و کوچکتر می‌گردد.

## ۱۸ ز ـ ۱. آشکارسازی نقطهٔ پایانی

روشهای مختلفی را می‌توان برای تعیین نقطهٔ پایانی یک تیتراسیون پتانسیل‌سنجی به‌کار برد. آسانترین آنها شامل رسم مستقیم پتانسیل در برابر حجم واکنشگر است که در شکل ۱۸-۲۲ الف نشان داده شده است؛ نقطهٔ میانی در قسمت جهش تند منحنی با چشم برآوردشده و به عنوان نقطهٔ پایانی انتخاب می‌شود. راه دیگر برای آشکارسازی نقطهٔ پایانی این است که تغییر در پتانسیل به ازای واحد حجم تیتران (یعنی $\Delta E/\Delta V$) به‌صورت تابعی از حجم متوسط $V$ رسم شود. به طوری‌که در شکل ۱۸-۲۲ ب نشان داده شده است، یک منحنی با یک ماکسیمم در نقطهٔ پایانی به دست می‌آید.




**شکل ۱۸-۲۲.** تیتراسیون ۲٫۴۳۳ میلی‌مول یون کلرید با نقره‌نیترات ۰٫۱۰۰۰M: (الف) منحنی تیتراسیون؛ (ب) منحنی مشتق اول؛ (ج) منحنی مشتق دوم

شکل ۱۸ـ۲۲ ج نشان می‌دهد که مشتق دوم داده‌های تیتراسیون در نقطهٔ پایانی تغییر علامت می‌دهد. این تغییر به عنوان علامت تجزیه‌ای در اغلب تیترکننده‌های خودکار انتخاب می‌شود.

## ۱۸ ح . سؤالات و مسائل

**توجه:** در مواردی که فرمول کامل گونه‌ای داده شده است، داده‌های عددی غلظتهای تجزیه‌ای مولار هستند. غلظتهای تعادلی مولار برای گونه‌های یونی داده شده است. مگر اینکه به صورت دیگری گفته شود، در محاسبات خود از آثار پتانسیلهای اتصال مایعی صرفنظر کنید.

۱۸ـ۱. موارد زیر را به طور خلاصه تعریف یا تشریح کنید.
*(الف) الکترود شناساگر
(ب) الکترود مرجع
*(ج) الکترود نوع اول
(د) الکترود نوع دوم

۱۸ـ۲. موارد زیر را به طور خلاصه تعریف یا تشریح کنید.
*(الف) پتانسیل اتصال مایعی
(ب) پتانسیل مرزی
(ج) پتانسیل بی‌تقارن

*۱۸ـ۳. توضیح دهید که چگونه یک الکترود جیوه می‌تواند به صورت یکی از موارد زیر عمل کند.
(الف) الکترود نوع اول برای Hg(II)
(ب) الکترود نوع دوم برای EDTA

۱۸ـ۴. منظور از رفتار نرنستی در الکترود غشایی چیست؟

*۱۸ـ۵. منبع وابسته به pH در یک الکترود شیشه غشایی را شرح دهید.

۱۸ـ۶. چرا لازم است که شیشه در غشای یک الکترود حساس به pH به طور قابل ملاحظه‌ای نمگیر باشد؟

*۱۸ـ۷. چهار منبع عدم قطعیت در اندازه‌گیری pH با الکترود شیشه‌ای را ذکر کنید.

۱۸ـ۸. چه عامل تجربی محدودیتی در تعداد ارقام بامعنی در جواب یک الکترود غشایی به وجود می‌آورد؟

*۱۸ـ۹. خطای قلیایی در اندازه‌گیری pH را شرح دهید. در چه شرایطی این خطا قابل

---

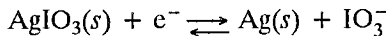
* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

توجه است؟ چگونه داده‌های pH تحت تأثیر خطای قلیایی قرار می‌گیرد؟

۱۸ـ۱۰. چگونه یک ردیاب گاز حس‌کن با سایر الکترودهای غشایی تفاوت دارد؟

*۱۸ـ۱۱. چگونه اطلاعات به دست آمده با اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی مستقیم با داده‌های حاصل از یک تیتراسیون پتانسیل‌سنجی اسید / باز تفاوت دارد؟

*۱۸ـ۱۲. (الف) $E°$ را برای فرایند زیر محاسبه کنید.



$$AgIO_3(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + IO_3^-$$

(ب) با استفاده از نمادگذاری مختصرنویسی، یک سلول متشکل از یک الکترود کالومل به عنوان آند و یک کاتد نقره‌ای را که بتواند برای اندازه‌گیری $pIO_3$ به کار رود، تشریح کنید.

(ج) معادله‌ای به دست آورید که پتانسیل سلول در (ب) را به $pIO_3$ مرتبط سازد.

(د) اگر پتانسیل سلول در (ب) برابر V ۲۹۴ر۰ باشد، $pIO_3$ را محاسبه کنید.

۱۸ـ۱۳. (الف) $E°$ فرایند زیر را محاسبه کنید



$$PbI_2(s) + e^- \rightleftharpoons Pb(s) + 2I^-$$

(ب) با استفاده از نمادگذاری مختصرنویسی، سلول متشکل از یک الکترود کالومل سیرشده به عنوان آند و یک کاتد سربی را که بتواند برای اندازه‌گیری pI به‌کار رود، تشریح کنید.

(ج) معادله‌ای به دست آورید که پتانسیل این سلول را به pI مرتبط سازد.

(د) اگر پتانسیل این سلول V ۳۴۸ر۰ − باشد، pI را محاسبه کنید.

۱۸ـ۱۴. با استفاده از نمادگذاری مختصرنویسی، یک سلول متشکل از یک الکترود کالومل سیرشده به‌عنوان کاتد و یک کاتد نقره‌ای را برای اندازه‌گیری مواد زیر تشریح کنید.

*(الف) pSCN      *(ج) $pSO_3$

(ب) pI      (د) $pPO_4$

*۱۸ـ۱۵. معادله‌ای به دست آورید که p آنیون را برای هر یک از سلولهای در مسئلهٔ ۱۸ـ۱۴، به $E_{\text{سلول}}$ مرتبط سازد (برای $Ag_2SO_3$، $K_{sp} = ۱٫۵ \times ۱۰^{-۱۴}$؛ برای $Ag_3PO_4$، $K_{sp} = ۱٫۳ \times ۱۰^{-۲۰}$).

۱۸ـ۱۶. محاسبات زیر را انجام دهید:

*(الف) pSCN را در صورتی‌که پتانسیل سلول در ۱۸ـ۱۴ (الف) برابر V ۱۲۲ر۰ باشد.

(ب) pI را در صورتی‌که پتانسیل سلول در ۱۸ـ۱۴ (ب) برابر mV ۲۱۱− باشد.

*(ج) $pSO_3$ را در صورتی‌که سلول در ۱۸ـ۱۴ (ج) برابر mV ۳۰۰ باشد.

(د) $pPO_4$ را در صورتی‌که پتانسیل سلول در ۱۸ـ۱۴ (د) برابر V ۲۴۴ر۰ باشد.

*۱۸ـ۱۷. سلول



$$SCE \,||\, Ag_2CrO_4\,(sat'd),\ CrO_4^{2-}\,(x\mathrm{M})\,|\,Ag$$

برای تعیین $pCrO_4$ به‌کار رفت. چنانچه پتانسیل سلول V ۴۰۲ر۰ باشد، $pCrO_4$ را محاسبه کنید.

۱۸ـ۱۸. پتانسیل سلول

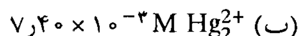


SCE || محلول آبی | Hg

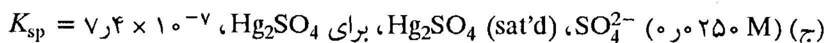
را در صورتی‌که محلول آبی به صورت زیر باشد، محاسبه کنید:



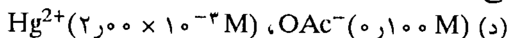
(الف) $Hg^{2+}$ M ۳−۱۰ × ۴۰ر۷



(ب) $Hg_2^{2+}$ M ۳−۱۰ × ۴۰ر۷



(ج) (M ۰۲۵۰ر۰) $SO_4^{2-}$، $Hg_2SO_4$ (sat'd)، برای $Hg_2SO_4$، $K_{sp}$ = ۷−۱۰ × ۴ر۷



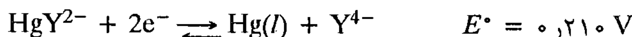
(د) (M ۱۰۰ر۰)$OAc^-$، (M ۳−۱۰ × ۰۰ر۲)$Hg^{2+}$



$$Hg^{2+} + 2OAc^- \rightleftharpoons Hg(OAc)_2(aq)$$

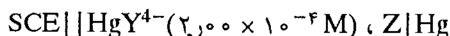
$K_f$ = ۸۱۰ × ۷ر۲

*۱۸ـ۱۹. پتانسیل استاندارد برای کاهش کمپلکس Hg(II)EDTA به صورت زیر است،



$$HgY^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + Y^{4-} \qquad E^\circ = ۰٫۲۱۰\ \mathrm{V}$$

پتانسیل سلول زیر را محاسبه کنید



SCE||$HgY^{4-}$(M ۴−۱۰ × ۰۰ر۲)، Z|Hg

هنگامی‌که Z به صورت زیر باشد



(الف) EDTA(M ۰۲۰۰ر۰)، $H^+$(M ۴−۱۰ × ۰۰ر۱)



(ب) EDTA(M ۰۲۰۰ر۰)، $H^+$(M ۸−۱۰ × ۰۰ر۱)

۱۸ـ۲۰. پتانسیل سلول تشریح‌شده در ۱۸ـ۱۹ را در مواردی که Z به صورت زیر باشد، محاسبه کنید

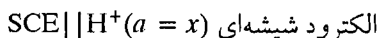


(الف) EDTA(M ۰۱۰۰ر۰)، $H^+$(M ۶−۱۰ × ۰۰ر۱)



(ب) EDTA(M ۰۱۰۰ر۰)، $H^+$(M ۱۰−۱۰ × ۰۰ر۱)

*۱۸ـ۲۱. پتانسیل سلول زیر



SCE||$H^+(a = x)$ الکترود شیشه‌ای

هنگامی‌که محلول در محفظهٔ دست راست، یک بافر با pH = ۰۰۶ر۴ باشد،

۲۰۹۴ V ر۰ است. هنگامی‌که بافر با محلولهای مجهول جایگزین شود، پتانسیلهای زیر به دست می‌آید: (الف) ۳۰۱۱ V ر۰− و (ب) ۱۱۶۳ V ر۰+. pH و فعالیت یون هیدروژن هر مجهول را محاسبه کنید. (ج) با فرض عدم قطعیتی برابر ۰۰۲ V ر۰± در پتانسیل اتصال، در چه گستره‌ای از فعالیت یون هیدروژن مقدار واقعی قرار خواهد گرفت؟

۱۸ـ۲۲. پتانسیل سلول

الکترود غشایی برای $Mg^{2+}$ | $SCE||MgA_2(a_{Mg^{2+}}$ = ۹٫۶۲ × ۱۰<sup></sup>$^{-۳}$)

برابر ۳۶۷ V ر۰ است.

(الف) چنانچه محلول با فعالیت منیزیم معلوم با محلول مجهولی جایگزین شود، پتانسیل ۵۴۴ V ر۰+ می‌شود. pMg این محلول مجهول چیست؟

(ب) با فرض عدم قطعیتی برابر ۰۰۲ V ر۰± در پتانسیل اتصال، مقدار واقعی در چه گستره‌ای از فعالیت $Mg^{2+}$ قرار می‌گیرد؟

*۱۸ـ۲۳. پتانسیل سلول

$$SCE\,||\,CdA_2\,(sat'd),\ A^-(\text{۰٫۰۲۵۰ M})\,|\,Cd$$

برابر ۷۲۱ V ر۰− است. با صرفنظرکردن از پتانسیل اتصال، حاصلضرب انحلالپذیری $CdA_2$ را محاسبه کنید.

۱۸ـ۲۴. پتانسیل سلول

$$SCE||HA(\text{۰٫۲۵۰ M}),\ NaA(\text{۰٫۱۸۰ M})|H_2(\text{۱٫۰۰ atm}),\ Pt$$

۷۹۷ V ر۰− است. با صرفنظرکردن از پتانسیل اتصال، ثابت تفکیک HA را محاسبه کنید.

*۱۸ـ۲۵. نمونهٔ ۳۷۹۸ر۰ گرمی از یک اسید آلی خالص در آب حل و به روش پتانسیل‌سنجی تیتر شد. رسم داده‌ها یک نقطهٔ پایانی تک بعد از افزایش ۲۲ mL ر۲۷ از NaOH، ۱۰۲۵ M ر۰ نشان داد. جرم مولکولی اسید را محاسبه کنید.

۱۸ـ۲۶. چگونه می‌توانید از داده‌های به دست آمده در مسئلهٔ ۱۸ـ۲۵ برای ارزیابی $K_{HA}$ اسید نامعلوم استفاده کنید؟

۱۸ـ۲۷. حجم ۰۰ر۴۰ میلی‌لیتری از $HNO_2$، ۰۵۰۰۰ M ر۰ تا ۰۰ mL ر۷۵ رقیق با $Ce^{4+}$، ۰۸۰۰ M ر۰ تیتر شد. pH محلول طی تیتراسیون در ۰۰ر۱ باقی ماند؛ پتانسیل فرمال سیستم سریم ۴۴ V ر۱ است.

*(الف) پتانسیل الکترود شناساگر را بعد از افزایش ۰۰ر۵، ۰۰ر۱۰، ۰۰ر۱۵، ۰۰ر۲۵،

۰۰ر۴۰، ۰۰ر۴۹، ۰۰ر۵۰، ۰۰ر۵۱ و ۰۰ر۶۰ mL از سریم (IV) محاسبه کنید.

(ب) منحنی تیتراسیون این داده‌ها را رسم کنید.

۲۸ـ۱۸. پتانسیل کاتد نقره را در برابر الکترود کالومل سیرشده بعد از افزایش ۰۰ر۵، ۰۰ر۱۵، ۰۰ر۲۵، ۰۰ر۳۰، ۰۰ر۳۵، ۰۰ر۳۹، ۰۰ر۴۰، ۰۰ر۴۱، ۰۰ر۴۵ و ۰۰ر۵۰ mL از $AgNO_3$، ۱۰۰۰ر۰ M به ۰۰ر۵۰ mL از KSeCN، ۰۸۰۰ر۰ M محاسبه کنید. منحنی تیتراسیون این داده‌ها را رسم کنید ($K_{sp}$ برای AgSeCN برابر است با $۴٫۲۰ \times ۱۰^{-۱۶}$).

## مراجع


1. E. P. Serjeant, *Potentiometry and Potentiometric Titrations.* New York: Wiley, 1984.

2. *Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry,* H. Freiser, Ed. New York: Plenum Press, 1978: J. Vesely, D. Weiss, and K. Stulik, *Analysis with Ion-Selective Electrodes.* New York: Wiley, 1979; J. Koryta, *Ions. Electrodes, and Membranes,* 2nd ed. New York: Wiley, 1991.

3. The first practical glass electrode of Haber and Klemensiewicz, *Z. Phys. Chem.,* **1909**, *65*, 385.

4. G. A. Perley, *Anal. Chem.,* **1949**, *21*, 395.

5. R. G. Bates, *Determination of pH,* 2nd ed., p. 365. New York: Wiley, 1973.

6. M. S. Frant and J. W. Ross Jr., *Science*, **1970**, *167*, 987.

7. J. L. Walker, *Anal. Chem.,* **1971**, *43(3) N*, 91A.

8. *Orion Guide to Ion Analysis.* Bostin, MA: Orion Research, 1992.

9. M. E. Meyerhoff. *Clin. Chem.*, **1990**, *36(8)*, 1567.

10. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry,* 6th ed., pp. 487-488. Philadelphia; Saunders College Publishing, 1992.

11. R. G. Bates, in *Treatise on Analytical Chemistry,* 2nd ed., I. M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part 1, Vol. 1, pp. 831-832. New York: Wiley, 1978.

12. D. A. Skoog, D. M. West, and F. J. Holler, *Fundamentals of Analytical Chemistry,* 6th ed., p. 426. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

13. R. G. Bates, *Determination of pH,* 2nd ed. New York: Wiley, 1973.

14. T. Matsuo and M. Esashi, *Sensors and Actuators*, **1981**, *1*, 77-97.

15. W. Davison and C. Woof, *Anal. Chem.,* **1985**, 57, 2567; T. R. Harbinson and W. Davison, *Anal. Chem.*, **1987**, *59,* 2450; A. Kopelove, S. Franklin, and G. M. Miller, *Amer. Lab.,* **1989**(6), 40.

16. R. G. Bates, *Determination of pH,* 2nd ed., Chapter 4. New York: Wiley, 1973.

# ۱۹

# روشهای الکتروورزنی و کولن‌سنجی

در این فصل دو روش الکتروآنالیتیکی مربوط به هم، یعنی *الکتروورزنی و کولن‌سنجی* را شرح می‌دهیم. هر روش مبتنی بر برقکافت است که تا اطمینان کامل از اکسایش یا کاهش آنالیت به یک محصول تک با ترکیب معلوم برای مدت زمان کافی ادامه می‌یابد. در روشهای الکتروورزنی، محصول برقکافت به صورت رسوب روی یکی از الکترودها (*الکترود کار*) توزین می‌شود. در روشهای کولن‌سنجی، مقدار الکتریسیتهٔ مورد نیاز برای کامل‌شدن برقکافت اندازه‌گیری می‌شود [۱].

الکتروورزنی و کولن‌سنجی حساسیت مناسبی دارند و در زمرهٔ دقیقترین و صحیحترین روشهایی هستند که در دسترس شیمیدانهاست. این روشها مانند روشهای وزن‌سنجی به درجه‌بندی مقدماتی در برابر استانداردها نیازی ندارند، زیرا رابطهٔ عملی بین کمیت اندازه‌گیری‌شده و غلظت آنالیت می‌تواند از داده‌های نظری و جرم اتمی به دست آید.

---

**الکتروورزنی و کولن‌سنجی اغلب یک خطای نسبی حدود چند قسمت در هزار دارند.**

---

## ۱۹ الف. تأثیر جریان بر پتانسیل سلول

الکتروورزنی و کولن‌سنجی با پتانسیل‌سنجی از این نظر تفاوت دارند که در آنها طی فرایند تجزیه به جریان قابل توجهی نیاز است. در مقابل، اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی تحت شرایط اساساً جریان صفر انجام می‌شوند. هنگامی‌که جریانی در سلول الکتروشیمیایی وجود دارد، پتانسیل سلول دیگر به‌سادگی اختلاف بین پتانسیل الکترود کاتد و آند نیست (پتانسیل ترمودینامیکی). دو پدیدهٔ دیگر، *افت IR* و *قطبش*، به اعمال پتانسیلهایی بزرگتر از پتانسیل ترمودینامیکی برای

عمل یک سلول الکترولیتی نیاز دارند و به ظاهرشدن پتانسیلهایی کوچکتر از پتانسیل نظری در یک سلول گالوانی منجر می‌شوند، قبل از ادامه بیشتر، باید این پدیده‌ها را به تفصیل بررسی کنیم.

## ۱۹ الف ـ ۱. پتانسیل اهمی؛ افت IR

سلولهای الکتروشیمیایی مانند رساناهای فلزی، در مقابل جریان بار مقاومت می‌کنند. در هر دو نوع رسانش، قوانین اهم اثر این مقاومت را تشریح می‌کند؛ یعنی

$$E = IR \qquad (۱\text{-}۱۹)$$

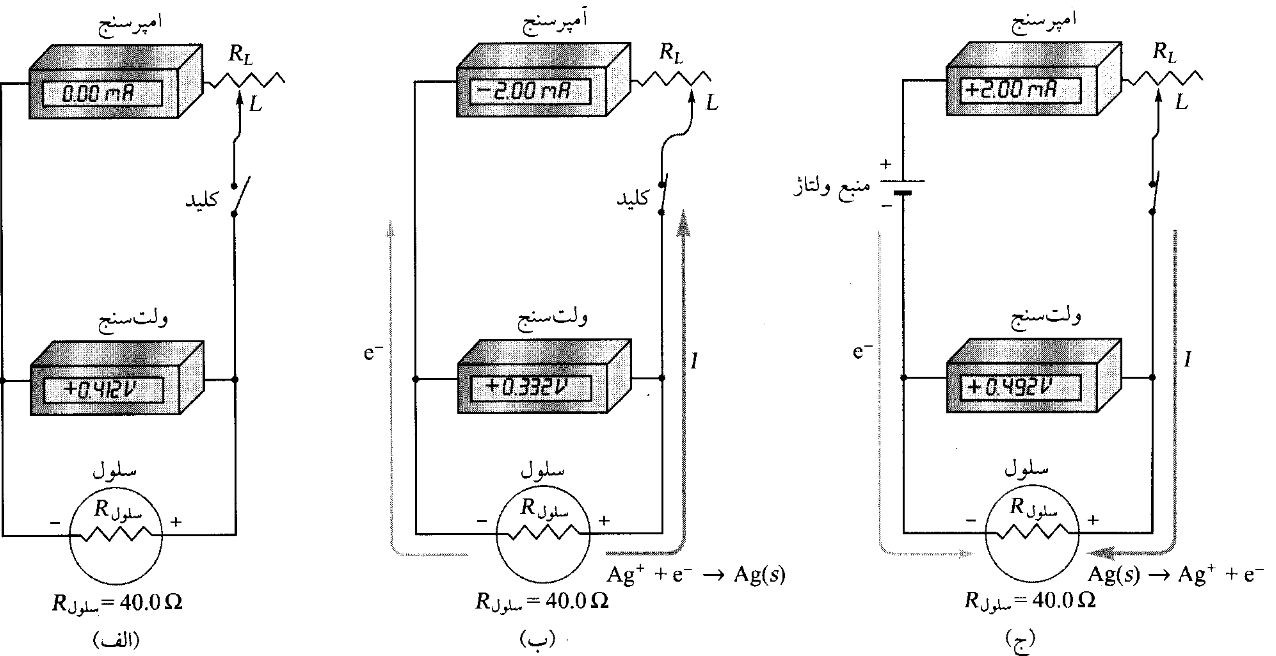
که در آن $E$ اختلاف پتانسیل به ولت در طول مقاومت سلول، $R$ مقاومت سلول به اهم و $I$ جریان در سلول به آمپر است. حاصلضرب طرف راست این معادله را *پتانسیل اهمی* یا *افت IR* سلول می‌نامند. برای ظاهرشدن جریان $I$ آمپر در یک سلول الکترولیتی، لازم است یک پتانسیل خارجی اعمال کنیم که $IR$ ولت بزرگتر از پتانسیل ترمودینامیکی $E_{\text{سلول}}$ باشد. لذا، می‌توان نوشت

$$E_{\text{ext}} = E_{\text{سلول}} + IR \qquad (۲\text{-}۱۹)$$

که در آن $E_{\text{ext}}$ ولتاژ خارجی اعمال‌شده و $E_{\text{سلول}}$ پتانسیل ترمودینامیکی سلول محاسبه‌شده با روش مورد بحث در بخش ۱۵ ج است. توجه کنید که $E_{\text{ext}}$ و $I$ برای یک فرایند الکترولیتی مثبت‌اند.

شکل ۱۹ـ۱ تأثیر جریان روی پتانسیل اندازه‌گیری شدهٔ یک سلول الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد. سلول در شکل ۱۵ـ۲ نشان داده شده است که در آن سیستم الکترودی متشکل از یک زوج $Ag/Ag^+$ و یک زوج $Cu/Cu^{2+}$ است که با پل نمکی متصل شده‌اند. در اینجا، مقاومت درونی سلول به صورت مقاومت $R_{\text{سلول}}$ با مقاومتی برابر $۴۰\ \Omega$ نشان داده شده است. از آنجا که کلید باز است، مقاومت آشکارپذیری در مدار شکل ۱۹ـ۱ الف وجود ندارد. به علاوه، ولت‌سنج رقمی چنان مقاومت بالایی دارد ($>۱۰\ M\Omega$) که جریان قابل توجهی از سلول بیرون نمی‌کشد. پتانسیل اندازه‌گیری‌شدهٔ سلول تحت این شرایط، پتانسیل ترمودینامیکی و برابر $۰٫۴۱۲\ V$ است (مثال ۱۶ـ۱ را ببینید).

در شکل ۱۹ـ۱ ب، کلید بسته است به طوری‌که جریانی در مقاومت متغیر $R_L$ و سنجهٔ جریان وجود دارد. بزرگی این جریان را می‌توان با تغییردادن موقعیت اتصال $L$، تغییر داد. هنگامی‌که موقعیت آن طوری باشد که جریان $۲٫۰۰\ mA$ گردد، افت $IR$ در سلول $۲٫۰۰\ mA \times ۴۰٫۰\ \Omega = ۰٫۰۸۰۰\ V$ لذا پتانسیل اندازه‌گیری‌شده در عرض سلول $۰٫۴۱۲\ V - ۰٫۰۸۰۰\ V = ۰٫۳۳۲\ V$.




**شکل ۱۹ـ۱.** تأثیر افت $IR$ در سلول روی پتانسیل سلول: (الف) جریان و ۰ ← $IR$؛ (ب) سلول گالوانی با $R_{\text{سلول}} = ۴۰٫۰\Omega$؛ (ج) سلول الکترولیتی با $R_{\text{سلول}} = ۴۰٫۰\Omega$

در شکل ۱۹-۱ ج، منبع ولتاژ خارجی در جهت عکس $E_{\text{سلول}}$ به سلول اعمال می‌شود؛ یعنی پایانهٔ مثبت منبع خارجی به پایانهٔ مثبت سلول از طریق مقاومت بار متصل می‌شود. با تنظیم مقاومت بار، جریان در سلول را می‌توان طوری برعکس کرد که فرایند گالوانی در سلول معکوس و یک فرایند الکترولیتی انجام می‌شود. در صورتی که مقاومت بار طوری تنظیم شود که جریان $2{,}00$ mA گردد، ولتاژ اعمال‌شدهٔ خارجی $E_{ext}$، برابر $IR = 0{,}0800$ V بزرگتر از $E_{\text{سلول}}$ است، لذا

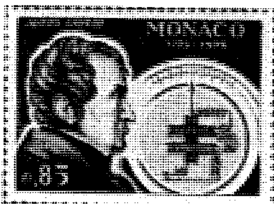
$$E_{ext} = E_{\text{سلول}} + IR = 0{,}412\,V + 0{,}0800\,V = 0{,}492\,V$$

## ۱۹ الف ـ ۲. آثار قطبش

معادلهٔ ۱۹ ـ ۲ را می‌توان به صورت زیر نوآرایی کرد

$$I = \frac{1}{R}E_{ext} - \frac{1}{R}E_{\text{سلول}} \qquad (19\text{-}3)$$

برای جریانهای کوچک و زمانهای کوتاه، $E_{\text{سلول}}$ طی الکترولیز نسبتاً ثابت می‌ماند. طبق معادلهٔ ۱۹-۳، از رسم جریان در یک سلول الکتروشیمیایی به عنوان تابعی از پتانسیل اعمال‌شدهٔ خارجی $E_{ext}$، باید خط مستقیمی به دست آید که شیب آن برابر عکس مقاومت سلول $R$ و عرض از مبدأ آن برابر $-E_{\text{سلول}}/R$ باشد. به‌طوری که در شکل ۱۹-۲ نشان داده شده است، رسم تجربی جریان به عنوان تابعی از $E_{ext}$ در واقع با جریانهای کوچک خطی است. همچنان‌که ولتاژ اعمال‌شدهٔ خارجی افزایش می‌یابد و برقکافت پیش می‌رود، جریان به طور قابل توجهی از خطی‌بودن منحرف می‌شود. توجه کنید که اگر $E_{ext}$ طوری کاهش داده شود که $E_{ext} = E_{\text{سلول}}$، به طوری که در شکل نشان داده شده است، $I = 0$ می‌گردد. اگر $E_{ext}$ باز هم کاهش یابد به طوری که منفی شود، فرایند در سلول گالوانی می‌شود و واکنش سلول طبق شکل پیش می‌رود. مانند قبل، چنانچه $E_{ext}$ به اندازهٔ کافی منفی شود، منحنی قابل توجهی از خطی‌بودن منحرف می‌شود.




آندره ماری آمپر (م ۱۷۷۵ تا ۱۸۳۶)، اولین ریاضیدان و فیزیکدان فرانسوی بود که ریاضیات را در مطالعهٔ جریان الکتریکی به‌کار برد. هماهنگ با تعریف بار مثبت و منفی توسط بنجامین فرانکلین، آمپر جریان مثبت را در جهت جریان بار مثبت تعریف کرد. با اینکه امروزه می‌دانیم الکترونهای منفی جریان را در فلزات حمل می‌کنند، تعریف آمپر تاکنون پابرجا باقی مانده است.

هنگامی‌که سلولی رفتار غیرخطی جریان ـ ولتاژ را نشان دهد، *قطبیده* شده است و درجهٔ قطبش با *اضافه ولتاژ یا اضافه پتانسیل* نشان داده شده با نماد $\Pi$ تشریح می‌شود (شکل ۱۹ـ۲). توجه کنید که قطبش در سلول الکترولیتی به اعمال پتانسیلی بزرگتر از پتانسیل نظری نیاز دارد تا جریانی با بزرگی مورد نظر به دست دهد. لذا، اضافه پتانسیل مورد نیاز برای به دست آوردن جریانی حدود ۵٫۴ mA در فرایند گالوانی که زیر محور ولتاژ انجام می‌شود، حدود ۰٫۰۴ V− است. یعنی، اضافه ولتاژ ۰٫۰۴ V− است. به همین نحو، فرایند الکترولیتی به ولتاژی ۰٫۰۴ V بزرگتر از پتانسیل نظری نیاز دارد تا جریانی برابر ۴٫۸ mA تولید کند، لذا اضافه ولتاژ ۰٫۰۴ V است. بنابراین، چنانچه اضافه ولتاژ در نظر گرفته شود، معادلهٔ ۱۹ـ۲ می‌شود

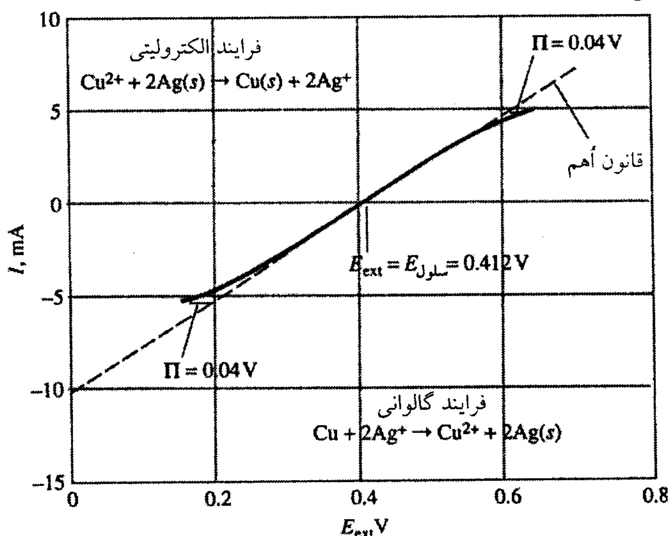
$$E_{\text{ext}} = E_{\text{سلول}} + IR + \Pi \qquad (۱۹\text{ـ}۴)$$

---

**اضافه‌ولتاژ برابر اختلاف پتانسیل بین پتانسیل نظری سلول و پتانسیل اندازه‌گیری‌شدهٔ سلول در یک سطح معین جریان است.**

---

قطبش یک پدیدهٔ الکترودی است که ممکن است بر یک یا هر دو الکترود در یک سلول تأثیر بگذارد. درجهٔ قطبش یک الکترود به طور گسترده‌ای تغییر می‌کند؛ در برخی از موارد به صفر می‌رسد ولی در موارد دیگر می‌تواند تقریباً طوری کامل گردد که جریان در سلول مستقل از پتانسیل شود. پدیده‌های قطبش را به‌سهولت به دو دسته تقسیم می‌کنند: *قطبش غلظتی* و *قطبش سینتیکی*.




**شکل ۱۹ـ۲.** تأثیر ولتاژ اعمال شدهٔ خارجی روی جریان در یک سلول الکتروشیمیایی

**عواملی که در قطبش مؤثرند عبارت‌اند از: (۱) اندازه، شکل و ترکیب الکترود؛ (۲) ترکیب محلول الکترولیت؛ (۳) دما و سرعت هم‌زدن؛ (۴) سطح جریان؛ و (۵) حالت فیزیکی گونه‌های درگیر در واکنش سلول.**

## قطبش غلظتی

انتقال الکترون بین یک گونهٔ واکنش‌پذیر در یک محلول و یک الکترود تنها می‌تواند از فیلم نازکی از محلول که بلافاصله مجاور سطح الکترود قرار دارد، انجام شود؛ ضخامت این فیلم تنها کسری از یک نانومتر است و حاوی تعداد محدودی از یونها یا مولکولهای واکنش‌پذیر می‌باشد. برای اینکه جریان پایایی در یک سلول وجود داشته باشد، این فیلم باید به طور پیوسته با واکنش‌دهنده‌ها از تودهٔ محلول باز پر شود. یعنی، همچنان‌که یونها یا مولکولهای واکنش‌دهنده با واکنش الکتروشیمیایی مصرف می‌شوند، تعداد بیشتری باید به سطح الکترود با چنان سرعتی انتقال یابند که جریان ثابت بماند. مثلاً، برای حضور جریان ۲٫۰ میلی‌آمپری در سلول برقکافت تشریح‌شده در شکل ۱۵-۲ ب، لازم است یونهای مس با سرعتی حدود $1 \times 10^{-8}$ mol/s یا $6 \times 10^{15}$ یون نقره در هر ثانیه به سطح کاتد منتقل شوند. (به همین نحو، یونهای نقره باید با سرعتی حدود $2 \times 10^{-8}$ mol/s از فیلم سطح آند خارج گردند.)

**واکنش‌دهنده‌ها توسط: (۱) نفوذ (۲) مهاجرت (۳) همرفت به سطح الکترود منتقل یا از آن دور می‌شوند.**

قطبش غلظتی هنگامی رخ می‌دهد که گونه‌های واکنش‌دهنده با سرعت کافی به سطح الکترود نمی‌رسند یا گونه‌های تولیدشده از سطح الکترود خارج نمی‌گردند تا جریان مورد نظر را ثابت نگه دارند. هنگامی‌که این تقارن رخ دهد، جریان به مقادیری کوچکتر از جریان پیش‌بینی‌شده با معادله ۱۹-۳ محدود می‌شود.

واکنش‌دهنده‌ها با سه مکانیسم به سطح الکترود انتقال می‌یابند: (۱) *نفوذ* (۲) *مهاجرت* و (۳) همرفت. محصولات نیز به همین نحو از سطح الکترود خارج می‌شوند. در اینجا توجه خود را به فرایندهای انتقال جرم به کاتد معطوف می‌داریم، ولی این بحث در مورد آند نیز اعمال‌پذیر است.

### نفوذ

هنگامی‌که اختلاف غلظتی بین دو ناحیهٔ یک محلول وجود داشته باشد، یونها یا مولکولها از ناحیهٔ غلیظتر به رقیقتر حرکت می‌کنند. این فرایند را نفوذ می‌نامند و در نهایت به از بین‌رفتن

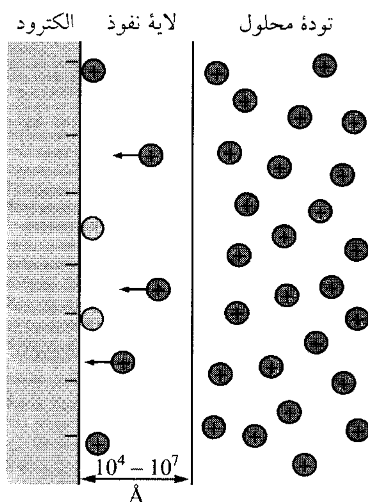
اختلاف منجر می‌شود. سرعت نفوذ مستقیماً متناسب است با اختلاف غلظت. مثلاً، چنانچه یونهای مس با جریانی در کاتد رسوب داده شوند که در شکل ۱۹ـ۳ نشان داده شده است، غلظت $Cu^{2+}$ در سطح الکترود، $[Cu^{2+}]$ خیلی کوچک است. اختلاف بین غلظت در سطح کاتد و غلظت در تودهٔ محلول $[Cu^{2+}]$ یک گرادیان غلظتی به وجود می‌آورد که باعث می‌شود تا یونهای مس از تودهٔ محلول به فیلم سطح نفوذ کنند. سرعت نفوذ با رابطهٔ زیر داده می‌شود،

$$\text{سرعت نفوذ به سطح کاتد} = k'([Cu^{2+}] - [Cu^{2+}]_\circ) \qquad (۱۹\text{ـ}۵)$$

که در آن $[Cu^{2+}]$ غلظت واکنش‌دهنده در تودهٔ محلول، $[Cu^{2+}]_\circ$ غلظت تعادلی آن در سطح کاتد و $k'$ ثابت متناسب است. مقدار $[Cu^{2+}]_\circ$ در هر زمان توسط *پتانسیل الکترود* تثبیت می‌شود و می‌تواند از معادلهٔ نرنست محاسبه شود. در مثال حاضر، غلظت یون مس سطح را از رابطهٔ زیر به دست می‌آوریم

$$E_{\text{کاتد}} = E^\circ_{Cu^{2+}} - \frac{۰/۰۵۹۲}{۲} \log \frac{۱}{[Cu^{2+}]_\circ}$$

که در آن $E_{\text{کاتد}}$ پتانسیل اعمال‌شده به کاتد است، همچنانکه پتانسیل اعمال‌شده منفی‌تر و منفی‌تر می‌شود، $[Cu^{2+}]_\circ$ کوچکتر و کوچکتر می‌گردد. در نتیجه، سرعت نفوذ و جریان مربوط بزرگتر می‌شود.




**شکل ۱۹ـ۳.** تغییرات غلظت در سطح کاتد، همچنانکه یونهای $Cu^{2+}$ در سطح کاتد به اتمهای Cu کاهیده می‌شوند، غلظت $Cu^{2+}$ در سطح کاتد خیلی کوچک می‌شود، سپس در نتیجهٔ این گرادیان غلظتی، یونها از تودهٔ محلول به سطح الکترود نفوذ می‌کنند.

### مهاجرت

فرایندی که توسط آن یونها تحت تأثیر یک میدان الکتریکی حرکت می‌کنند، *مهاجرت* نامیده می‌شود. این فرایند که به طور شمایی در شکل ۱۹ـ۴ نشان داده شده است، منبع اصلی انتقال جرم در تودهٔ محلول در یک سلول است. سرعتی که در آن یونها به سطح یک الکترود مهاجرت می‌کنند یا از آن دور می‌شوند، معمولاً با افزایش پتانسیل الکترود زیاد می‌شود. این حرکت بار نیز جریانی به وجود می‌آورد که با پتانسیل زیاد می‌شود.

---

**نفوذ فرایندی است که در آن یونها یا مولکولها از قسمت غلیظتر یک محلول به قسمت رقیقتر آن حرکت می‌کنند.**

---

### همرفت

واکنش‌دهنده‌ها همچنین می‌توانند با طرق مکانیکی به الکترود منتقل یا از آن خارج شوند. همرفت واداشته مانند هم‌زدن تمایل دارد تا ضخامت لایهٔ نفوذ در سطح الکترود و در نتیجه قطبش غلظتی را کاهش دهد. همرفت طبیعی حاصل از اختلاف دما یا چگالی نیز می‌تواند در انتقال مولکولها به الکترود یا از الکترود شرکت کند.

---

**همرفت عبارت است از انتقال مکانیکی یونها یا مولکولها از درون محلول در نتیجهٔ هم‌زدن، ارتعاش یا گرادیان دمایی.**

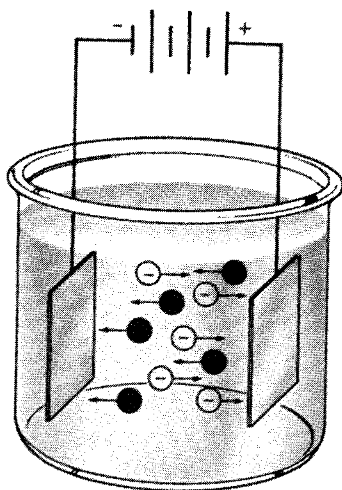
**متغیرهای تجربی که بر درجهٔ قطبش غلظتی مؤثرند عبارت‌اند از: (۱) غلظت واکنش‌دهنده؛ (۲) کل غلظت الکترولیت؛ (۳) هم‌زدن مکانیکی؛ و (۴) اندازهٔ الکترود.**

---

### اهمیت قطبش غلظتی

به طوری‌که قبلاً مشاهده شد، قطبش غلظتی هنگامی به وجود می‌آید که آثار نفوذ، مهاجرت و همرفت برای انتقال واکنش‌دهنده به یا از سطح الکترود در سرعتی که جریانی با بزرگی داده شده با معادلهٔ ۱۹ـ۳ تولید کند، ناکافی است. قطبش غلظتی به پتانسیلهای اعمال‌شدهٔ بزرگتری از پتانسیل نظری نیاز دارد تا بتواند جریان معینی را در سلول الکترولیتی حفظ کند (شکل ۱۹ـ۱ ج). به همین نحو، این پدیده باعث می‌شود تا پتانسیل سلول گالوانی کوچکتر از مقدار پیش‌بینی‌شده براساس پتانسیل نظری و افت $IR$ شود (شکل ۱۹ـ۱ ب).

قطبش غلظتی در چند روش الکترود آنالیتیکی اهمیت دارد. در برخی از کاربردها، آثار آن نامطلوب است و اقداماتی برای حذف آن انجام می‌شود. در برخی دیگر، این پدیده برای روش




**شکل ۱۹-۴.** مهاجرت عبارت است از حرکت یونها از درون یک محلول در نتیجهٔ جذب الکتروستاتیکی بین یونها و الکترودها.

تجزیه‌ای ضروری است و هر کوششی برای ارتقای حضور آن به عمل می‌آید.

## قطبش سینتیکی

در قطبش سینتیکی، بزرگی جریان توسط سرعت یک یا هر دو واکنش الکترودی، یعنی سرعت انتقال الکترون بین واکنش‌دهنده‌ها و الکترودها محدود می‌شود. برای جبران قطبش سینتیکی، به پتانسیل اضافی یا اضافه ولتاژی نیاز است تا بر سد انرژی نیم‌واکنش غلبه کند.

قطبش سینتیکی بیشتر برای فرایندهای الکترودی که محصولات گازی تولید می‌کنند مشهود است و اغلب برای واکنشهای شامل راسب‌شدن یا انحلال یک فلز ناچیز است. آثار سینتیکی معمولاً با افزایش دما و کاهش چگالی جریان کم می‌شود. این آثار همچنین به جنس الکترود بستگی دارند و برای فلزات نرم مانند سرب، روی و به‌ویژه جیوه مشهودترند. بزرگی آثار اضافه ولتاژ را نمی‌توان با نظریه‌های موجود پیش‌بینی کرد و تنها می‌توان آن‌را به طور تقریب از اطلاعات تجربی در نوشتارها به دست آورد [۲]. آثار اضافه ولتاژ همراه با افت $IR$ باعث می‌شوند تا پتانسیل سلول گالوانی کوچکتر از پتانسیل نظری شود و به پتانسیلهای بزرگتر

---

**جریان در یک سلول قطبیدهٔ سینتیکی، به جای سرعت انتقال جرم، تحت تأثیر سرعت انتقال الکترون قرار دارد.**

**چگالی جریان به‌صورت جریان در واحد سطح یک الکترود به آمپر بر سانتیمتر مربع ($A/cm^2$) سطح الکترود تعریف می‌شود.**

---

از مقدار نظری برای عمل یک سلول الکترولیتی در یک جریان دلخواه نیاز باشد.

اضافه ولتاژ مربوط به تشکیل هیدروژن و اکسیژن اغلب ۱ V یا بیشتر است و از آنجا که این مولکولها غالباً در واکنشهای الکتروشیمیایی تولید می‌شوند، این اضافه ولتاژ اهمیت زیـادی دارد. به‌ویژه اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن روی فلزاتی مانند مس، روی، سرب و جیوه مورد توجه است. این فلزات و چند فلز دیگر را می‌توان بدون مزاحمت از آزادشدن هیدروژن رسوب داد. از لحاظ نظری، نمی‌توان روی را از یک محلول آبی خنثی رسوب داد، زیرا هیدروژن در پتانسیلی تشکیل می‌شود که به مراتب کمتر از پتانسیل مورد نیاز برای راسب‌شدن روی است. در واقع، روی را می‌توان روی یک الکترود مس بدون تشکیل قابل توجه هـیدروژن رسـوب داد، زیـرا سرعتی که در آن گاز روی هم مس و هم روی تشکیل می‌شود ناچیز است. که این امر با اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن مربوط به این فلزات نشان داده شده است.

---

**قطبش غلظتی اکثراً موقعی مشاهده می‌شود که محصول یا واکنش‌دهنده در سلول الکتروشیمیایی یک گاز باشد.**

---

## ۱۹ ب. گزینش‌پذیری پتانسیل روشهای الکترولیتی

اصولاً، روشهای الکترولیتی طریقی نسبتاً گزینشی برای جداسازی و تعیین تعدادی از یونها ارائه می‌کنند. عملی‌بودن و شرایط نظری برای انجام یک جداسازی مشخص را می‌توان به‌سهولت از پتانسیلهای الکترود استاندارد گونه‌های مورد نظر به دست آورد.

### مثال ۱۹-۱

آیا اصولاً جداسازی کمّی $Cu^{2+}$ و $Pb^{2+}$ با رسوبگیری الکترولیتی عـملی است؟ در صـورت امکان، چه گستره‌ای از پتانسیل کاتد (نسبت به SCE) را می‌توان به‌کار برد؟ فـرض کـنید کـه محلول نمونه در آغاز M ۰٫۱۰۰۰ نسبت به هر یک از یونهاست و خارج‌کردن کمّی یک یون هنگامی حاصل می‌شود که تنها ۱ قسمت در ۱۰۰۰۰ رسوب نکرده باقی بماند. در پیوست ۱ مشاهده می‌کنیم که



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s) \qquad E^\circ = ۰٫۳۳۷\ V$$



$$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) \qquad E^\circ = -۰٫۱۲۶\ V$$

واضح است که مس قبل از سرب شروع به رسوب‌کردن می‌کند. ابتدا پتانسیل کاتد مورد نیاز برای کاهش غلظت $Cu^{2+}$ به $۱۰^{-۴}$ از غلظت اولیهٔ آن (یـعنی، بـه $۱۰^{-۵}$ M × ۰٫۱۰۰) را مـحاسبه می‌کنیم. با جایگزینی در معادلهٔ نرنست خواهیم داشت

$$E = ۰٫۳۳۷ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \log \frac{۱}{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۵}} = ۰٫۱۸۹\ \mathrm{V}$$

به همین نحو، می‌توان پتانسیل کاتد را که در آن سرب شروع به رسوب‌کردن می‌کند، به دست آورد

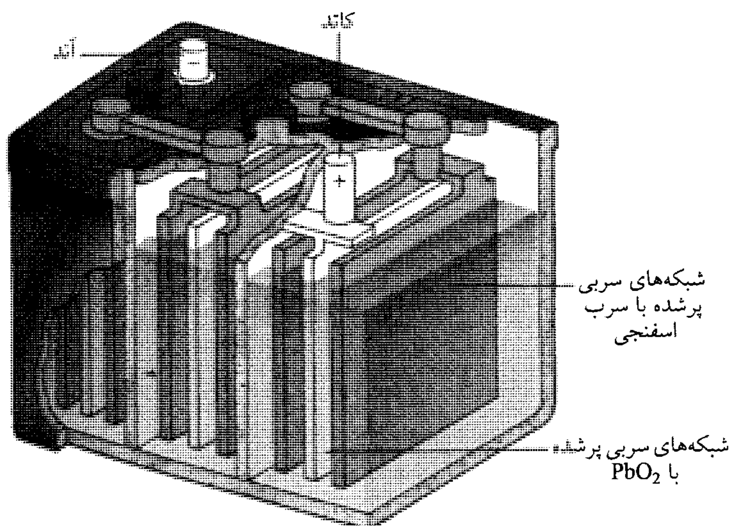
$$E = -۰٫۱۲۶ - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲} \log \frac{۱}{۰٫۱۰۰} = -۰٫۱۵۶\ \mathrm{V}$$

بنابراین، در صورتی‌که پتانسیل کاتد بین ۰٫۱۸۹ و ۰٫۱۵۶ V− (نسبت به SHE) نگه‌داشته شود،

**نکتهٔ ۱۹ـ۱**

**اضافه ولتاژ و باتری سرب / اسید**

اگر به علت اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن روی الکترودهای سرب و سرب اکسید نبود، باتری سرب / اسید مورد استفاده در اتومبیل و کامیون در اثر تشکیل هیدروژن در کاتد طی هم باردارکردن و هم استفاده، کار نمی‌کرد. برخی فلزات کم مقدار در سیستم این اضافه ولتاژ را پایین می‌آورند و در نهایت به آزادشدن گاز یا تشکیل هیدروژن منجر می‌شوند که طول عمر باتری را محدود می‌کند. تفاوت عمدهٔ بین یک باتری با ۴۸ ماه تضمین و یک باتری با ۷۲ ماه تضمین در غلظت این فلزات کم مقدار در سیستم است.




**شکل ۱۹ـالف.** باتری سربی

از لحاظ نظری، جداسازی کمی باید انجام شود. برای تبدیل این پتانسیلها به پتانسیلهای نسبت به الکترود کالومل سیرشده، الکترود مرجع را به عنوان آند در نظر می‌گیریم و می‌نویسیم

$$E_{\text{سلول}} = E_{\text{کاتد}} - E_{\text{SCE}} = ۰٫۱۹۲ - ۰٫۲۴۴ = -۰٫۰۵۲\,\text{V}$$

و

$$E_{\text{سلول}} = -۰٫۱۵۶ - ۰٫۲۴۴ = -۰٫۴۰۰\,\text{V}$$

بنابر این پتانسیل کاتد بین ‎-۰٫۰۵۲ V‎ و ‎-۰٫۴۰۰ V‎ نسبت به SCE نگه‌داشته شود.

محاسباتی مانند بالا امکان محاسبهٔ اختلاف در پتانسیلهای نظری مورد نیاز برای تعیین یک یون بدون مزاحمت از یون دیگر را فراهم می‌سازد؛ این اختلاف پتانسیلها در گسترهٔ از حدود ‎۰٫۰۴ V‎ برای یون با بار سه‌گانه تا حدود ‎۰٫۲۴ V‎ برای گونهٔ تک‌بار قرار دارد.

این محدوده‌های جداسازی نظری تنها می‌تواند با نگهداری پتانسیل *الکترود کار* (معمولاً کاتد که فلز در آن رسوب می‌کند) در سطح مورد نیاز نظری انجام شود. مع‌ذالک، پتانسیل این الکترود را تنها *می‌توان با تغییر پتانسیل اعمال‌شدهٔ به سلول کنترل کرد*. با توجه به معادلهٔ ۱۹-۴، آشکار است که تغییرات در پتانسیل اعمال‌شدهٔ ($E_{\text{سلول}}$) نه تنها بر پتانسیل کاتد، بلکه بر پتانسیل آند، افت $IR$ و اضافه پتانسیل نیز تأثیر می‌گذارد. در نتیجه، تنها راه *عملی* برای انجام جداسازی گونه‌هایی که پتانسیل الکترود آنها چند دهم ولت با یکدیگر تفاوت دارد این است که پتانسیل کاتد به طور پیوسته در برابر یک الکترود مرجع که پتانسیل آن معلوم است، *اندازه‌گیری* شود؛ در این حال پتانسیل اعمال‌شدهٔ سلول را می‌توان تنظیم کرد تا پتانسیل کاتد در سطح مورد نظر باقی بماند. تجزیهٔ انجام‌شده بدین طریق را *برقکافت* در *پتانسیل کاتد کنترل‌شده* می‌نامند. روشهای پتانسیل کنترل‌شده در بخشهای ۱۹ ج-۲ و ۱۹ د-۴ بحث می‌شوند.

## ۱۹ ج. روشهای وزنی الکتروشیمیایی تجزیه

رسوبگیری الکترولیتی برای بیش از یک قرن جهت تعیین وزنی فلزات به‌کار رفته است. در اکثر کاربردها، فلز روی یک کاتد پلاتینی توزین‌شده‌ای رسوب داده می‌شود و افزایش در جرم تعیین می‌گردد. استثناهای مهم در این روش عبارت‌اند از رسوب‌دادن آندی سرب به صورت سرب اکسید روی پلاتین و کلرید به صورت نقره‌کلرید روی نقره.

دو نوع کلی روش الکتروورزنی وجود دارد. در نوع اول، کنترلی روی پتانسیل الکترود کار اعمال نمی‌شود و پتانسیل اعمال‌شدهٔ سلول در سطحی نسبتاً ثابت نگه‌داشته می‌شود تا جریان کافی بزرگی برای کامل‌شدن برقکافت در یک طول زمانی مناسب در اختیار بگذارد. نوع دوم روش الکتروورزنی، *روش پتانسیل پایی* است. بسته به اینکه الکترود کار کاتد یا آند باشد، این

روش کار را روش *پتانسیل کاتد کنترل‌شده* یا روش *پتانسیل آند کنترل‌شده* نیز می‌نامند.

---

**الکترود کار الکترودی است که در آن واکنش تجزیه‌ای انجام می‌شود.**

**روش پتانسیل پایی یک روش الکترولیتی است که در آن پتانسیل الکترود کار در سطحی ثابت نسبت، به یک الکترود مرجع مانند الکترود کالومل سیرشده نگه‌داشته می‌شود.**

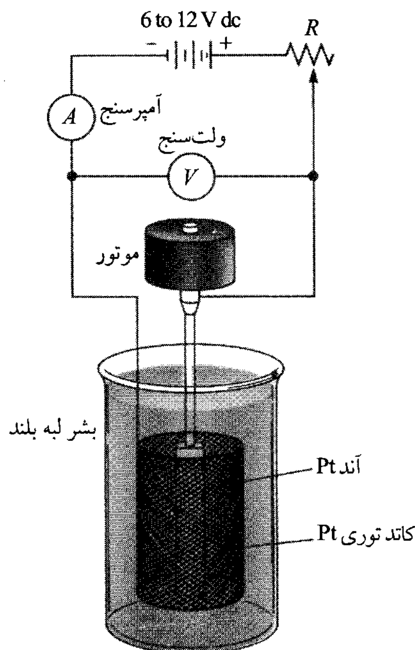
---

## ۱۹ ج ـ ۱. الکتروورزنی بدون کنترل پتانسیل الکترود کار

روشهای الکترولیتی که در آنها کوششی برای کنترل پتانسیل الکترود کار به عمل نمی‌آید، دستگاه ارزان و ساده‌ای را به‌کار می‌گیرد و به توجه آزمایشگر نیاز کمی دارد. در این روشها، پتانسیل اعمال‌شده به سلول طی برقکافت در سطح کم و بیش ثابتی نگه‌داشته می‌شود.

### دستگاهوری

به طوری‌که در شکل ۱۹ـ۵ نشان داده شده است، دستگاه برای رسوبگیری الکتروشیمیایی بدون




**شکل ۱۹ـ۵.** دستگاه برای رسوبگیری الکتروشیمیایی فلزات بدون کنترل پتانسیل کاتد

کنترل پتانسیل کاتد متشکل است از یک سلول مناسب و یک منبع توان جریان مستقیم. منبع توان dc معمولاً متشکل است از یک یکسوساز، گرچه یک باتری ۶ ولتی را نیز می‌توان به جای آن به‌کار برد. ولتاژ اعمال‌شده به سلول توسط رئوستای $R$ کنترل می‌شود. یک آمپرسنج و یک ولت‌سنج جریان و ولتاژ اعمال‌شده را نشان می‌دهند. برای انجام یک برقکافت تجزیه‌ای با این دستگاه، ولتاژ اعمال‌شده با رئوستای $R$ تنظیم می‌شود تا جریانی حدود چند دهم آمپر به دست دهد. سپس ولتاژ در سطح اولیه نگه‌داشته می‌شود تا اینکه رسوبگیری کامل به نظر آید.

## سلولهای برقکافت

شکل ۱۹ـ۵ یک سلول نوعی را برای رسوبگیری یک فلز روی یک الکترود جامد نشان می‌دهد. معمولاً، الکترود کار یک استوانهٔ توری پلاتینی با قطر ۲ تا ۳ cm و طول حدود ۶ cm است. به طوری‌که در شکل نشان داده شده است، اغلب آند به شکل یک پاروی همزمان پلاتینی جامد است که در وسط قرار گرفته و از طریق مدار خارجی به کاتد متصل است.

## خواص فیزیکی رسوبات الکترولیتی

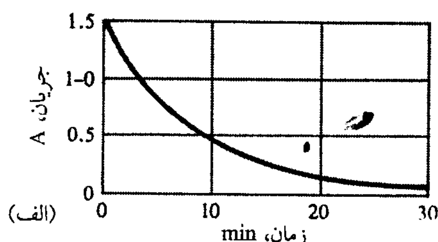
به طور ایده‌آل، فلز رسوب داده شده به طریقهٔ الکترولیتی باید طوری چسبنده، چگال و صاف باشد که بتواند بدون اتلاف مکانیکی یا واکنش با جوّ، شسته، خشک و توزین شود. رسوبات فلزی خوب، از دانه‌های ریز تشکیل‌شده‌اند و جلای فلزی دارند؛ چسبندگی و خلوص رسوبات اسفنجی و ورقه‌ای کمتر است.

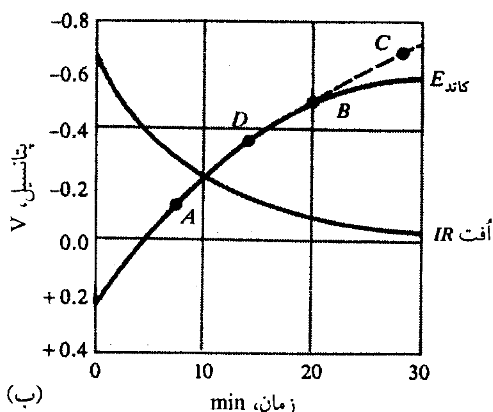
عوامل مهمی که بر مشخصات فیزیکی رسوبات تأثیر می‌گذارند عبارت‌اند از چگالی جریان، دما و حضور عوامل کمپلکس‌ساز. معمولاً، بهترین رسوبات در چگالی جریان کمتر از ۰٫۱ $A/cm^2$ تشکیل می‌شوند. به طور کلی هم‌زدن باعث بهبود کیفیت رسوب می‌شود. آثار دما غیرقابل پیش‌بینی است و باید به طور تجربی تعیین شود.

بسیاری از فلزات چنانچه از محلولهایی رسوب داده شوند که در آنها یونهای فلزی عمدتاً به صورت کمپلکس حضور داشته باشند، فیلمهای هموارتر و چسبنده‌تری تشکیل می‌دهند. کمپلکسهای سیانید و آمونیاک اغلب بهترین رسوبات را در اختیار می‌گذارند. دلایل این اثر مشخص نیست.

## کاربردها

در عمل، برقکافت در پتانسیل ثابت سلول به جداسازی کاتیونهایی به‌سهولت کاهنده‌پذیر از کاتیونهایی مجدود می‌شود که مشکلتر از یون هیدروژن یا یون نیترات کاهیده می‌شوند. دلیل این محدودیت در شکل ۱۹ـ۶ آمده است که تغییرات جریان، افت $IR$ و پتانسیل کاتد را طی




**شکل ۱۹ـ۶.** تغییرات (الف) جریان، (ب) افت $IR$ و پتانسیل کاتد طی رسوبگیری الکتروشیمیایی مس در پتانسیل سلول اعمال‌شدهٔ ثابت.

برقکافت در سلول در شکل ۱۹ـ۵ به نمایش می‌گذارد. در اینجا آنالیت یونهای $Cu(II)$ در یک محلول حاوی اسید اضافی است. در آغاز، $R$ طوری تنظیم می‌شود که پتانسیل اعمال‌شدهٔ به سلول حدود V ۲٫۵− باشد و همان‌طوری که در شکل ۱۹ـ۶ الف نشان داده شده است، به جریانی حدود A ۱٫۵ منجر شود. سپس رسوبگیری الکترولیتی مس در این پتانسیل اعمال‌شده کامل می‌شود.

به طوری‌که در شکل ۱۹ـ۶ ب نشان داده شده است، با پیشرفت واکنش، افت $IR$ به طور پیوسته کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش عمدتاً قطبش غلظتی در کاتد است که سرعتی را که در آن یونهای مس به سطح الکترود آورده می‌شوند و لذا جریان را محدود می‌کند. با توجه به معادلهٔ ۱۹ـ۴، از آنجا که $E_{ext}$ ثابت است، واضح است که کاهش در $IR$ باید با افزایشی در پتانسیل کاتد جبران شود.

در نهایت، کاهش در جریان و افزایش در پتانسیل کاتد در نقطهٔ $B$ با کاهش یون هیدروژن کند می‌شود. از آنجا که محلول حاوی اضافی زیادی از اسید است، جریان دیگر با قطبش غلظتی محدود نمی‌شود و همرسوبی مس و هیدروژن همزمان صورت می‌گیرد تا اینکه باقیماندهٔ

یونهای مس رسوب داده شوند. تحت این شرایط، گفته می‌شود که کاتد توسط یونهای هیدروژن *واقطبیده شده است*.

---

**واقطبیده یک مادهٔ شیمیایی است که به‌سهولت کاهیده (یا اکسیده) می‌شود و با به حداقل رساندن قطبش غلظتی، پتانسیل الکترود کار را تثبیت می‌کند.**

---

حال سرنوشت یک یون فلزی مانند سرب (II) را در نظر بگیرید که در نقطه $A$روی منحنی پتانسیل کاتد شروع به رسوب‌کردن می‌کند. واضح است که قبل از کامل‌شدن رسوبگیری مس، همرسوب خواهد شد و مزاحم نتایج خواهد گردید. در مقابل، یک یون فلزی مانند کبالت (II) که در پتانسیل کاتد مربوط به نقطهٔ $C$ روی منحنی واکنش می‌کند، مزاحم نمی‌شود، زیرا واقطبش توسط تشکیل گاز هیدروژن از رسیدن کاتد به این پتانسیل جلوگیری می‌کند.

همرسوبی هیدروژن طی برقکافت اغلب به تشکیل رسوبات ناچسبنده منجر می‌شود که برای اهداف تجزیه‌ای مفید نیستند. این مشکل را می‌توان با واردکردن گونهٔ دیگری که در پتانسیل منفی کمتری نسبت به یون هیدروژن کاهیده می‌شود و بر خواص فیزیکی رسوب تأثیر نمی‌گذارد، حل کرد. یک واقطبندهٔ از این نوع یون نیترات با واکنش زیر است



$$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \longrightarrow NH_4^+ + 3H_2O \qquad (۶\text{-}۱۹)$$

روشهای الکترولیتی انجام‌شده بدون کنترل پتانسیل الکترود، با اینکه فاقد گزینش‌پذیری‌اند، ولی چند کاربرد عملی مهم دارند. در جدول ۱۹-۱ عناصر متداولی که اغلب با این روش تعیین می‌شوند، آمده است.

## ۱۹ ج ـ ۲. وزن‌سنجی در پتانسیل کاتد کنترل‌شده

در بحثی که در زیر می‌آید، فرض می‌شود که الکترود کار کاتدی است که در آن آنالیت به صورت فلز رسوب داده می‌شود. مع‌ذالک، این بحث به‌سهولت برای الکترود کار آندی که در آن رسوبات نافلزی تشکیل می‌شوند، ادامه می‌یابد.

### دستگاهوری

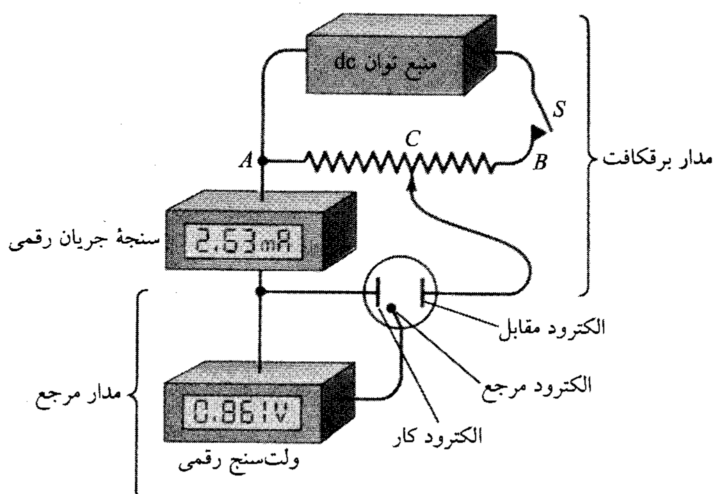
برای جداسازی گونه‌هایی که پتانسیل الکترود آنها تنها چند دهم ولت با یکدیگر تفاوت دارد، لازم است روشی ماهرانه‌تر از روش تشریح‌شده در بالا به‌کار برد. چنین روشهایی لازم است، زیرا در صورتی‌که قطبش غلظتی در کاتد کنترل نشود، باعث می‌گردد تا پتانسیل آن الکترود به‌حدی منفی شود که قبل از کامل‌شدن رسوبگیری آنالیت، همرسوبی گونه‌های موجود دیگر شروع شود

**جدول ۱۹ـ۱** کاربردهای نوعی روشهای الکترووزنی بدون کنترل پتانسیل

| آنالیت | توزین‌شده به‌صورت | کاتد | آند | شرایط |
|---|---|---|---|---|
| $Ag^+$ | Ag | Pt | Pt | محلول $CN^-$ قلیایی |
| $Br^-$ | AgBr (روی آند) | Pt | Ag | |
| $Cd^{2+}$ | Cd | Pt روی Cu | Pt | محلول $CN^-$ قلیایی |
| $Cu^{2+}$ | Cu | Pt | Pt | محلول $H_2SO_4/HNO_3$ |
| $Mn^{2+}$ | $MnO_2$ (روی آند) | Pt | بشقاب Pt | محلول HCOOH/HCOONa |
| $Ni^{2+}$ | Ni | Pt روی Cu | Pt | محلول آمونیاکی |
| $Pb^{2+}$ | $PbO_2$ (روی آند) | Pt | Pt | محلول $HNO_3$ قوی |
| $Zn^{2+}$ | Zn | Pt روی Cu | Pt | محلول نیترات اسیدی |

(شکل ۱۹ـ۶). با استفاده از یک سیستم سه الکترودی مانند آنچه که در شکل ۱۹ـ۷ نشان داده شده است، می‌توان از یک جابه‌جایی منفی زیاد در پتانسیل کاتد جلوگیری کرد.

دستگاه پتانسیل کنترل‌شدهٔ نشان داده شده در شکل ۱۹ـ۷، متشکل از دو مدار الکتریکی مستقل است که یک الکترود مشترک به نام *الکترود کار* دارند که در آن آنالیت رسوب می‌کند. *مدار برقکافت* متشکل است از یک منبع dc، یک تقسیم‌کنندهٔ پتانسیل ($ACB$) که تغییرات پیوسته در پتانسیل اعمال‌شده در عرض الکترود کار را ممکن می‌سازد، یک *الکترود مقابل* و




**شکل ۱۹ـ۷.** دستگاه برای برقکافت پتانسیل کنترل‌شده. اتصال $C$ طوری تنظیم می‌شود که الکترود کار (در این مثال کاتد) دریک پتانسیل ثابت باقی بماند. جریان در مدار الکترود ـ مرجع در تمام اوقات اساساً صفر است.

یک سنجهٔ جریان. *مدار کنترل* از یک الکترود مرجع (اغلب الکترود کالومل سیرشده)، یک ولت‌سنج رقمی با مقاومت بالا و الکترود کار ساخته شده است. مقاومت الکتریکی مدار کنترل به‌حدی زیاد است که مدار برقکافت اساساً تمام جریان را برای برقکافت تأمین می‌کند.

---

**الکترود مقابل اثری روی واکنش در الکترود کار ندارد. این الکترود به‌سادگی به خوراندن الکترونها به الکترود کار کمک می‌کند.**

---

هدف مدار کنترل این است که پتانسیل بین الکترود کار و الکترود مرجع را به طور پیوسته کنترل کند. زمانی که این پتانسیل به سطحی برسد که در آن همرسوبی یک مزاحم بخواهد شروع شود، پتانسیل در عرض الکترودهای کار و مقابل با حرکت‌دادن اتصال $C$ به طرف چپ کاهش داده می‌شود. از آنجاکه پتانسیل الکترود مقابل طی این تغییر ثابت باقی می‌ماند، پتانسیل کاتد کوچکتر می‌شود. لذا از همرسوب‌شدن مزاحم جلوگیری می‌کند.

تغییرات جریان و ولتاژ سلول یا اعمال‌شده‌ای که در یک برقکافت پتانسیل کاتد کنترل‌شده روی می‌دهد در شکل ۱۹ـ۸ آمده است. توجه کنید که پتانسیل سلول اعمال‌شده باید طی برقکافت به طور پیوسته کاهش داده شود. تنظیم ولتی پتانسیل (به‌ویژه در آغاز) مشکل و مهمتر از همه وقتگیر است. برای جلوگیری از چنین اتلاف وقتی، برقکافتهای پتانسیل کاتد کنترل‌شده معمولاً با دستگاههای خودکارشده به‌نام *پتانسیل‌پا* انجام می‌شوند.

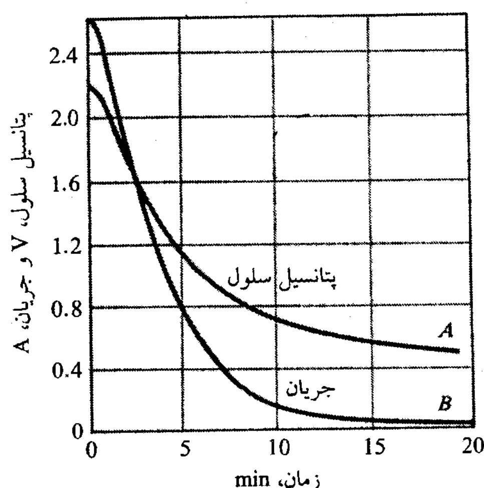
---

**پتانسیل‌پا دستگاهی است که پتانسیل الکترود کار را در مقداری ثابت نگه می‌دارد.**

---

## کاربردها

روش پتانسیل کاتد کنترل‌شده، وسیله‌ای بالقوه برای جداسازی و تعیین گونه‌های فلزی است که پتانسیل استاندارد آنها تنها چند دهم ولت با یکدیگر تفاوت دارد. مثالی که توان روش را نشان می‌دهد عبارت است از تعیین مس، بیسموت، سرب، کادمیم، روی و قلع در مخلوطها با رسوب‌دادن پی‌درپی فلزات روی کاتد پلاتینی توزین‌شده. سه عنصر اول از یک محلول تقریباً خنثای حاوی یون تارترات برای کمپلکس‌دادن قلع (IV) و جلوگیری از رسوب‌دادن آن، رسوب داده می‌شوند. ابتدا با نگه‌داشتن پتانسیل کاتد در ۲ر۰- V نسبت به الکترود کالومل سیرشده، مس به طور کمّی رسوب داده می‌شود. بعد از توزین کاتد پوشیده‌شده با مس، آن‌را به محلول برمی‌گردانند و بیسموت را در پتانسیل ۴ر۰- V خارج می‌سازند. سپس سرب با افزایش پتانسیل کاتد به ۶ر۰- V به طور کمّی رسوب داده می‌شود. بعد از کامل‌شدن رسوبگیری سرب، محلول را به‌شدت آمونیاکی می‌کنند و کادمیم و روی را پی‌درپی در ۲ر۱- و ۵ر۱- V رسوب می‌دهند.




**شکل ۱۹ـ۸.** تغییرات در پتانسیل سلول *(A)* و جریان *(B)* طی رسوب‌دادن مس در پتانسیل کاتد کنترل‌شده. کاتد در V ۳۶ر۰− (نسبت به SCE) طی آزمایش نگه‌داشته می‌شود [۳].

در نهایت، محلول را اسیدی می‌کنند تا کمپلکس قلع / تارترات در اثر تشکیل تارتریک اسید تفکیک‌نشده تجزیه شود. سپس قلع را در پتانسیل کاتد V ۶۵ر۰− رسوب می‌دهند. در اینجا باید از یک کاتد جدید استفاده شود، زیرا در این شرایط روی مجدداً حل می‌شود. چنین روشی به‌ویژه برای استفاده با یک پتانسیل پای جالب است، زیرا آزمایشگر وقت کمی را صرف تکمیل آزمایش می‌کند.

برخی از جداسازیهای دیگر انجام‌شده با روش پتانسیل کاتد کنترل‌شده در جدول ۱۹ـ۲ آمده است.

**جدول ۱۹ـ۲** برخی از کاربردهای برقکافت در پتانسیل کاتد کنترل‌شده

| عنصر مورد اندازه‌گیری | عناصر دیگری که می‌توانند حضور داشته باشند |
|---|---|
| Ag | Cu و فلزات سنگین |
| Cu | Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn |
| Bi | Cu, Pb, Zn, Sb, Cd, Sn |
| Sb | Pb, Sn |
| Sn | Cd, Zn, Mn, Fe |
| Pb | Cd, Sn, Ni, Zn, Mn, Al, Fe |
| Cd | Zn |
| Ni | Zn, Al, Fe |

# ۱۹ د. روشهای کولن‌سنجی تجزیه

روشهای کولن‌سنجی با اندازه‌گیری کمّیت بار الکتریکی (الکترونهای) مورد نیاز برای تبدیل نمونه‌ای از آنالیت به حالت اکسایش متفاوتی انجام می‌شوند. روشهای کولن‌سنجی و وزن‌سنجی این مزیت مشترک را دارند که ثابت تناسب بین کمّیت اندازه‌گیری‌شده و جرم آنالیت از ثابتهای فیزیکی دقیقاً معلوم به دست می‌آید و لذا نیاز به استانداردهای درجه‌بندی را برطرف می‌سازد. برعکس روشهای وزن‌سنجی، روشهای کولن‌سنجی معمولاً سریع‌اند و نیازی به توزین محصول جامد واکنش الکتروشیمیایی ندارند. صحّت روشهای کولن‌سنجی به اندازهٔ صحّت روشهای وزن‌سنجی و حجم‌سنجی متداول است و به‌علاوه روشهای کولن‌سنجی به‌سهولت خودکار می‌شوند [۴].

## ۱۹ د ـ ۱. کمّیت بار الکتریکی

واحدهای کمّیت بار عبارت‌اند از کولن (C) و فاراده ($F$). *کولن کمّیت بار الکتریکی است که توسط جریان ثابت یک آمپری در یک دقیقه منتقل می‌شود*. لذا، تعداد کولن ($Q$) حاصل از جریان ثابت $I$ آمپری برای $t$ ثابت می‌شود.

$$Q = It \qquad (۱۹\text{-}۷)$$

**۱ کولن = ۱ آمپر × ثانیه = ۱A.S**

برای جریان متغیر $i$، تعداد کولن با انتگرال زیر داده می‌شود

$$Q = \int_0^t i\, dt \qquad (۱۹\text{-}۸)$$

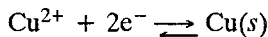
*فاراده مقدار باری است که متناظر با یک مول یا* $6.022 \times 10^{23}$ الکترون است. فاراده همچنین برابر 96485 C است. به طوری‌که در مثال ۱۹-۲ نشان داده شده است، می‌توان این تعریفها را برای محاسبهٔ وزن یک گونهٔ شیمیایی که با یک جریان با بزرگی معلوم در یک الکترود تشکیل می‌شود، به‌کار برد.

**یک فارادهٔ بار هم‌ارز یک مول الکترون یا $6.022 \times 10^{23}$ الکترون است.**

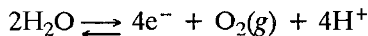
### مثال ۱۹-۲

جریان ثابت ۰٫۸۰۰ آمپری برای رسوب‌دادن مس در کاتد و اکسیژن در آند یک سلول برقکافت

به‌کار برده شد. تعداد گرمهای هر یک از محصولات تشکیل‌شده را در ۱۵٫۲ min با فرض اینکه واکنش اکسایش دیگری روی نمی‌دهد، محاسبه کنید. دونیم واکنش عبارت‌اند از:



$$Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$$



$$2H_2O \rightleftharpoons 4e^- + O_2(g) + 4H^+$$

لذا، ۱ مول مس معادل ۲ مول الکترون و ۱ مول اکسیژن متناظر با ۴ مول الکترون است. جایگزینی در معادلهٔ ۱۹ ـ ۷ می‌دهد:

$$Q = ۰٫۸۰۰\ A \times ۱۵٫۲\ min \times ۶۰\ s/min = ۷۲۹٫۶\ A.s = ۷۲۹٫۶\ C$$

$$F \text{ تعداد} = \frac{۷۲۹٫۶\ C}{۹۶،۴۸۵\ C/F} = ۷٫۵۶ \times ۱۰^{-۳} F \equiv ۷٫۵۶ \times ۱۰^{-۳} \text{ مول الکترون}$$

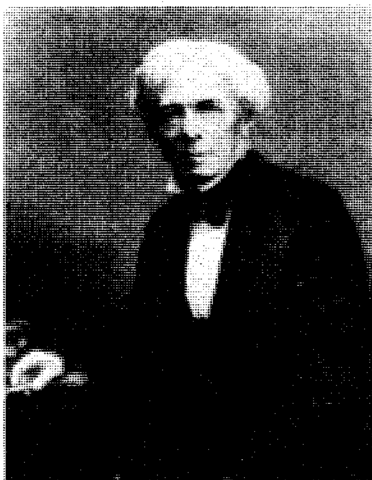
جرمهای Cu و $O_2$ با رابطه‌های زیر داده شده است

$$Cu \text{ جرم} = ۷٫۵۶ \times ۱۰^{-۳}\ mol\ e^- \times \frac{۱\ mol\ Cu}{۲\ mol\ e^-} \times \frac{۶۳٫۵۵\ g\ Cu}{۱\ mol\ Cu} = ۰٫۲۴۰\ g\ Cu$$

$$O_2 \text{ جرم} = ۷٫۵۶ \times ۱۰^{-۳}\ mol\ e^- \times \frac{۱\ mol\ O_2}{۴\ mol\ e^-} \times \frac{۳۲٫۰۰\ g\ O_2}{۱\ mol\ O_2} = ۰٫۰۶۰۵\ g\ O_2$$

## ۱۹ د ـ ۲. انواع روشهای کولن‌سنجی

دو روش مبتنی بر اندازه‌گیریهای کمّیت بار ابداع شده است: *کولن‌سنجی پتانسیل‌پایی* و



میشل فاراده (۱۷۹۱ تا ۱۸۶۷) معروفترین شیمیدان و فیزیکدان عصر خود بود. در میان مهمترین کشفیات وی می‌توان از قوانین برقکافت فاراده نام برد. فاراده با اینکه ریاضیدان ماهری نبود، ولی آزمایشگری بی‌نظیر و مربی و معلمی عالی بود. رابطهٔ کمّیت بار که برابر ۱ مول الکترون است، به افتخار وی نامگذاری شده است.

**کولن‌سنجی آمپرپایی همچنین تیترسنجی آمپرسنجی نامیده می‌شود.**

*کولن‌سنجی آمپرپایی یا تیترسنجی کولن‌سنجی.* روشهای پتانسیل‌پایی تقریباً مانند روشهای وزن‌سنجی با پتانسیل کنترل‌شده انجام می‌شوند؛ در این روشها پتانسیل الکترود کار طی برقکافت در سطح ثابتی نسبت به الکترود مرجع نگه داشته می‌شود. مع‌ذالک، در اینجا جریان برقکافت به صورت تابعی از زمان رسم می‌شود تا یک منحنی شبیه منحنی B در شکل ۱۹ـ۸ به دست دهد. سپس تجزیه با گرفتن انتگرال از منحنی جریان ـ زمان برای به دست‌آوردن تعداد کولنها و لذا تعداد فارادهٔ بار مصرف‌شده یا تولیدشده توسط آنالیت، تکمیل می‌شود.

تیتراسیونهای کولن‌سنجی از این نظر مشابهٔ سایر روشهای تیترسنجی‌اند که تجزیه‌ها براساس اندازه‌گیری ظرفیت ترکیبی آنالیت با یک واکنشگر استاندارد استوارند. در روشهای کولن‌سنجی، واکنشگر، الکترونها و محلول استاندارد، یک جریان ثابت با بزرگی معلوم است. الکترونها (از طریق جریان ثابت) به آنالیت یا گونهٔ دیگری که بلافاصله با آنالیت واکنش می‌دهد، اضافه می‌شود تا اینکه نقطهٔ پایانی فرا رسد. در این نقطه برقکافت قطع می‌گردد. سپس مقدار آنالیت از بزرگی جریان و زمان مورد نیاز برای کامل‌شدن تیتراسیون تعیین می‌شود. بزرگی جریان به آمپر مشابهٔ مولاریتهٔ محلول استاندارد و اندازه‌گیری زمان مانند اندازه‌گیری حجم در تیترسنجی معمولی است.

## ۱۹ د ـ ۳. شرایط بازدهی جریان

یک شرط اساسی برای تمام روشهای کولن‌سنجی، بازدهی جریان ٪۱۰۰ است؛ یعنی، هر فارادهٔ الکتریسیته باید باعث یک هم‌ارز تغییر شیمیایی در آنالیت شود. توجه کنید که بازدهی جریان ٪۱۰۰ می‌تواند بدون رسوب‌دادن مستقیم آنالیت در انتقال الکترودن در یک الکترود به‌دست آید. مثلاً، یونهای کلرید به‌سهولت به روش کولن‌سنجی پتانسیل‌پایی یا با تیتراسیون کولن‌سنجی با تولید یون نقره در آند نقره‌ای تعیین می‌شود. سپس این یونها با آنالیت ترکیب می‌شوند تا رسوب نقره‌کلرید را تشکیل دهند. مقدار الکتریسیتهٔ مورد نیاز برای کامل‌شدن تشکیل نقره‌کلرید به عنوان یک پارامتر تجزیه‌ای به‌کار می‌رود. در این مورد، بازدهی جریان ٪۱۰۰ حاصل می‌شود، زیرا علی‌رغم اینکه یونهای کلرید مستقیماً در سطح الکترود واکنش

**در تیتراسیون کولن‌سنجی، الکترونها واکنشگرند.**

**یک هم‌ارز تغییر شیمیایی، تغییری است که متناظر با ۱ مول الکترون است. لذا، برای دو نیم‌واکنش در مثال ۱۹ـ۲، یک هم‌ارز تغییر شیمیایی شامل ۱/۲ مول Cu و ۱/۴ مول $O_2$ است.**

نمی‌دهند، تعداد مولهای الکترون دقیقاً برابر تعداد مولهای یون کلرید در نمونه است.

## ۱۹ د ـ ۴. کولن‌سنجی با پتانسیل کنترل‌شده

در کولن‌سنجی با پتانسیل کنترل‌شده، پتانسیل الکترود کار چنان سطحی ثابت نگه‌داشته می‌شود که تنها آنالیت مسئول رسانش بار در عرض سطح مشترک محلول / الکترود است. سپس تعداد کولنهای مورد نیاز برای تبدیل آنالیت به محصولات واکنش آن با ثبت و انتگرال‌گیری از منحنی جریان در برابر زمان طی برقکافت تعیین می‌شود.

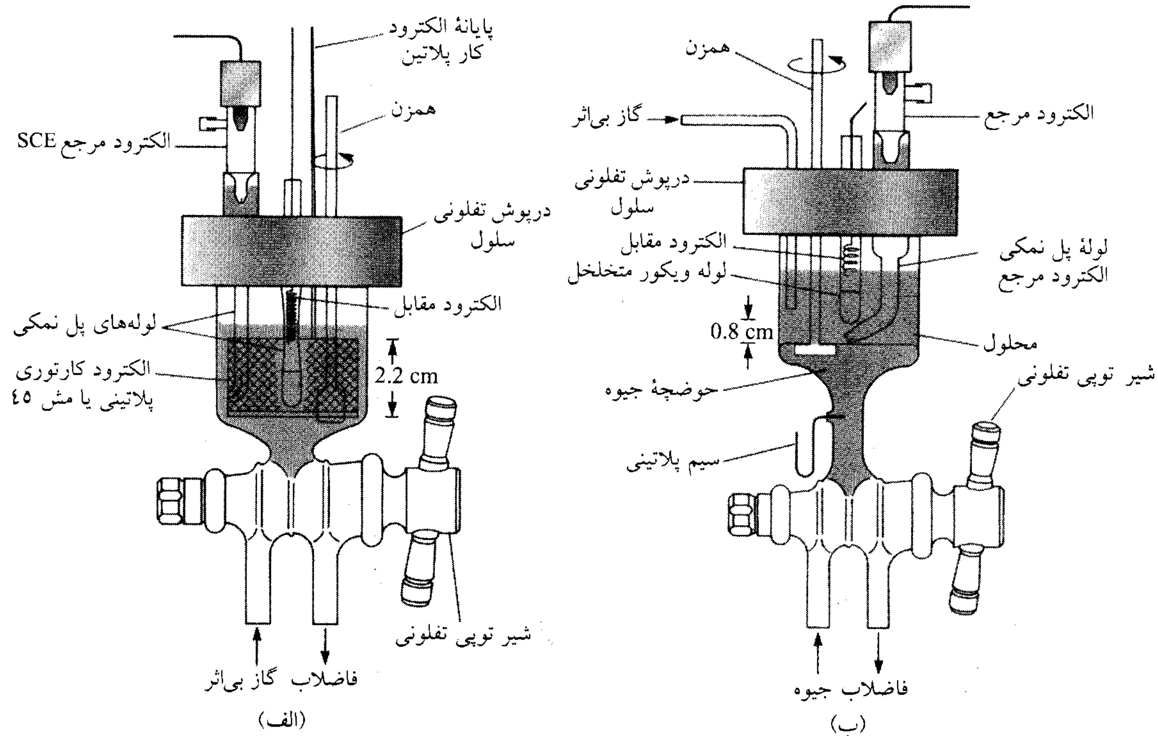
### دستگاهوری

دستگاهوری کولن‌سنجی پتانسیل‌پایی متشکل است از یک سلول برقکافت، یک پتانسیل‌پای و یک وسیله برای تعیین تعداد کولنهای مصرف‌شده توسط آنالیت.

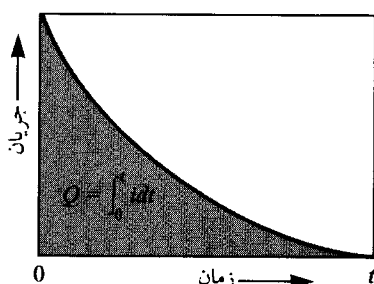
**سلولها.** در شکل ۱۹ـ۹ دو نوع سلول که برای کولن‌سنجی پتانسیل‌پایی به‌کار می‌روند نشان داده شده است. نوع اول متشکل است از یک الکترود کار توری پلاتینی، یک الکترود مقابل سیم پلاتینی و یک الکترو مرجع کالومل سیرشده. الکترود مقابل با یک پل نمکی که معمولاً حاوی همان الکترولیت موجود در محلول مورد تجزیه است، از محلول آنالیت جدا می‌شود. پل برای این لازم است تا از نفوذ محصولات واکنش تشکیل‌شده در الکترود مقابل به درون محلول آنالیت و تداخل آنها جلوگیری کند. مثلاً، گاز هیدروژن یک محصول متداول در یک الکترود مقابل کاتدی است. در صورتی‌که این گونه به‌طور فیزیکی با پل‌نمکی از محلول آنالیت جدا نشود، مستقیماً با بسیاری از آنالیتهایی که توسط اکسایش در آندکار تعیین می‌شوند، واکنش می‌دهد.

نوع دوم سلول نشان داده شده در شکل ۱۹ـ۹ ب، یک نوع حوضچهٔ جیوه‌ای است. یک کاتد جیوه‌ای به‌ویژه برای جداسازی عناصر به‌سهولت کاهش‌پذیر به‌عنوان یک مرحلهٔ مقدماتی در تجزیه مفید است. علاوه بر این، کاربرد قابل توجهی برای تعیین کولن‌سنجی چند کاتیون فلزی که فلزات حل‌پذیری در جیوه تشکیل می‌دهند، پیدا کرده است. در این کاربردها، به علت آثار اضافه ولتاژ زیاد هیدروژن روی جیوه، حتی در پتانسیلهای اعمال‌شدهٔ بالا، هیدروژن ناچیزی تولید می‌شود یا اصلاً تولید نمی‌گردد. یک سلول کولن‌سنجی مانند آنچه که در شکل ۱۹ـ۹ ب نشان داده شده است نیز برای تعیین کولن‌سنجی برخی از انواع ترکیبات آلی مفید است.

**پتانسیل‌پا و کولن‌سنج.** برای کولن‌سنج با پتانسیل کنترل‌شده، به یک پتانسیل‌پای با طرحی مشابهٔ آنچه که در شکل ۱۹ـ۷ نشان داده شده است، نیاز است. معمولاً، پتانسیل‌پای خودکارشده و به ثباتی مجهز است که یک منحنی از جریان برحسب زمان مانند آنچه که در شکل ۱۹ـ۱۰ نشان داده شده است، در اختیار می‌گذارد. سپس یک انتگرال‌گیر جریان الکترونیکی تعداد کولنهای مورد نیاز برای کامل‌شدن واکنش را به دست می‌دهد.




**شکل ۱۹-۹.** سلولهای برقکافت برای کولن‌سنجی پتانسیل‌پایی. الکترود کار: (الف) توری پلاتینی؛ (ب) حوضچهٔ جیوه.[۶]

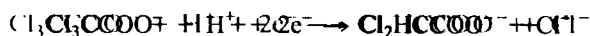



**شکل ۱۹ـ۱۰.** برای جریانی که با زمان تغییر می‌کند، مقدار بار $Q$ در زمان $t$ برابر مساحت زیر منحنی است.

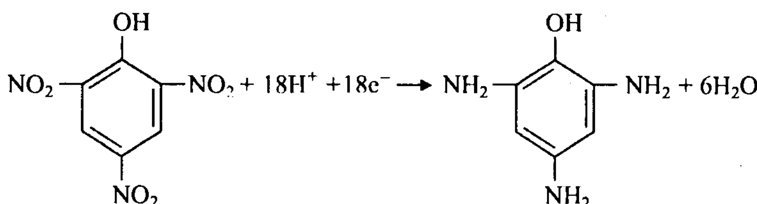
## کاربردهای کولن‌سنجی با پتانسیل کنترل‌شده

روشهای کولن‌سنجی با پتانسیل کنترل‌شده در تعیین حدود ۵۵ عنصر در ترکیبات آلی به‌کار رفته‌اند [۵]. جیوه بهترین کاتد است و روش برای رسوب‌دادن بیش از دو دوجین فلز در این الکترود تشریح شده است. این روش کاربرد گسترده‌ای در رشتهٔ انرژی هسته‌ای برای تعیین نسبتاً عاری از مزاحم اورانیم و پلوتونیم پیدا کرده است.

کولن‌سنجی با پتانسیل کنترل‌شده همچنین امکاناتی برای تعیین الکترولیتی (و سنتز) ترکیبات آلی فراهم می‌سازد. مثلاً، تیوکلرواستیک اسید و پیکریک اسید در کاتد جیوه‌ای که پتانسیل آن به طور مناسبی کنترل شده است، به طور کمی کاهیده می‌شوند:



$$Cl_3CCOO^- + H^+ + 2e^- \longrightarrow Cl_2HCCOO^- + Cl^-$$




اندازه‌گیریهای کولن‌سنجی تعیین این ترکیبات را با خطای نسبی در حدود چند دهم درصد ممکن می‌سازند.

## ۱۹ د ـ ۵. تیتراسیونهای کولن‌سنجی [۷]

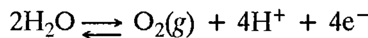
تیتراسیونهای کولن‌سنجی با یک منبع جریان ثابت به‌نام *آمپرپای* انجام می‌شوند که کاهشهای در جریان سلول را حس می‌کند و با افزایش پتانسیل اعمال‌شده به سلول تا اینکه جریان به سطح اولیه خود بازگردانده شود، جواب می‌دهد. به علت آثار قطبش غلظتی، بازدهی جریان ٪۱۰۰ نسبت به آنالیت تنها می‌تواند با وجود اضافی زیادی از یک واکنشگر کمکی به دست آید که در

سطح الکترود اکسیده یا کاهیده شود تا محصولی تولید کند که با آنالیت واکنش دهد. مثلاً تیتراسیون کولن‌سنجی آهن (II) را در آند پلاتینی درنظر بگیرید. در شروع تیتراسیون، واکنش آندی اولیه چنین است



$$Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$$

همچنان‌که غلظت آهن (II) کاهش می‌یابد، شرط یک جریان ثابت به افزایشی در پتانسیل سلول اعمال‌شده منجر می‌شود. به‌علت قطبش غلظتی، این افزایش در پتانسیل باعث می‌شود تا پتانسیل آندی به نقطه‌ای افزایش یابد که در آن تجزیهٔ آب یک فرایند رقابتی شود:



$$2H_2O \rightleftharpoons O_2(g) + 4H^+ + 4e^-$$

بنابراین، مقدار الکتریسیتهٔ مورد نیاز برای کامل‌شدن اکسایش آهن (II) بیشتر از مقدار نظری می‌شود و بازدهی جریان کمتر از ٪۱۰۰ است. معءذالک، با واردکردن مقدار نامعلومی از سریم (III) در آغاز که در پتانسیل کمتری در مقایسه با آب اکسید می‌شود، می‌توان از کاهش بازدهی جریان جلوگیری کرد:



$$Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$$

سریم (IV) تولیدشده در اثر هم‌زدن، به‌سرعت از سطح الکترود به تودهٔ محلول منتقل می‌شود و مقدار هم‌ارزی از آهن (II) را اکسید می‌کند:



$$Ce^{4+} + Fe^{2+} \rightleftharpoons Ce^{3+} + Fe^{3+}$$

حتی با اینکه تنها کسری از گونه مستقیماً در سطح الکترود اکسید می‌شود، اثر نهایی اکسایش الکتروشیمیایی آهن (II) با بازدهی جریان ٪۱۰۰ است.

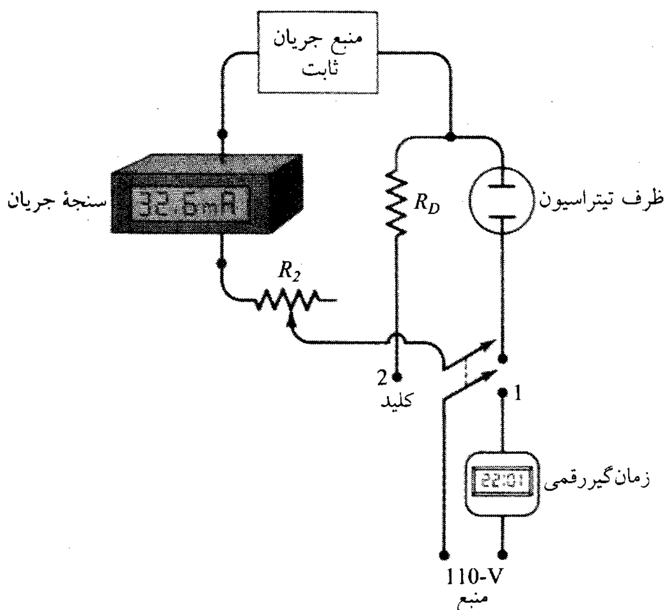
## نقطهٔ پایانی در تیتراسیونهای کولن‌سنجی

تیتراسیونهای کولن‌سنجی مانند تیتراسیونهای حجمی مشابهٔ خود، به وسیله‌ای برای تعیین اینکه چه موقع واکنش بین آنالیت و واکنشگر کامل می‌شود، نیاز دارند. به‌طور کلی، نقاط پایانی تشریح‌شده در فصلهای مربوط به روشهای حجمی در تیتراسیونهای کولن‌سنجی نیز اعمال‌پذیرند. لذا، برای تیتراسیون آهن (II) تشریح شده در بالا، یک شناساگر اکسایش /کاهش مانند ۱، ۱۰ ـ فنانترولین می‌تواند به‌کار رود؛ یا اینکه، نقطهٔ پایانی را می‌توان به طریقهٔ پتانسیل‌سنجی مشخص کرد. به همین نحو، یک شناساگر جذب سطحی یا یک نقطهٔ پایانی پتانسیل‌سنجی را می‌توان در تیتراسیون کولن‌سنجی یون کلرید با یونهای نقرهٔ تولیدشده در آند نقره‌ای به‌کار برد.

### دستگاهوری

به طوری که در شکل ۱۹ـ۱۱ نشان داده شده است، دستگاه لازم برای تیتراسیون کولن‌سنجی متشکل است از یک منبع جریان ثابت یک تا چند صد میلی‌آمپری، یک ظرف تیتراسیون، یک کلید، یک زمان‌گیر الکتریکی و یک وسیله برای کنترل جریان. حرکت کلید به موقعیت ۱، همزمان زمان‌گیر را روشن می‌کند و جریانی در سلول تیتراسیون آغاز می‌شود. هنگامی‌که کلید به موقعیت ۲ حرکت کند، برقکافت و زمان‌گیر متوقف می‌شود. با نگه‌داشتن کلید در این موقعیت، الکتریسیته به طور پیوسته از منبع کشیده شده و از درون مقاومت کمکی $R_D$ که مقاومت الکتریکی یکسانی با سلول دارد، عبور می‌کند. این آرایش ما را از عمل پیوستهٔ منبع که به نگه‌داشتن جریان در سطحی ثابت کمک می‌کند، مطمئن می‌سازد.

منبع جریان ثابت برای تیتراسیون کولن‌سنجی اغلب یک *آمپرپایی*، یعنی یک وسیلهٔ الکترونیکی است که قادر است یک جریان ۲۰۰ میلی‌آمپری یا بیشتر راکه تا چند دهم درصد ثابت است، ثابت نگه دارد. آمپرپای را می‌توان از چند فروشندهٔ دستگاه خریداری کرد. یک منبع به‌مراتب ارزانتری راکه جریانهای نسبتاً ثابتی تولید می‌کند می‌توان از چند باتری مخصوص کار سنگین که به طور سری متصل شده‌اند و پتانسیل خروجی ۱۰۰ تا ۳۰۰ ولتی به دست می‌دهند، به‌سادگی ساخت. این خروجی به سلولی اعمال می‌شود که با مقاومتی که مقاومت آن نسبت به مقاومت سلول بزرگ است، به طور سری متصل است. در این‌صورت تغییرات کوچک در رسانایی سلول اثر ناچیزی بر جریان در مقاومت و سلول دارد.



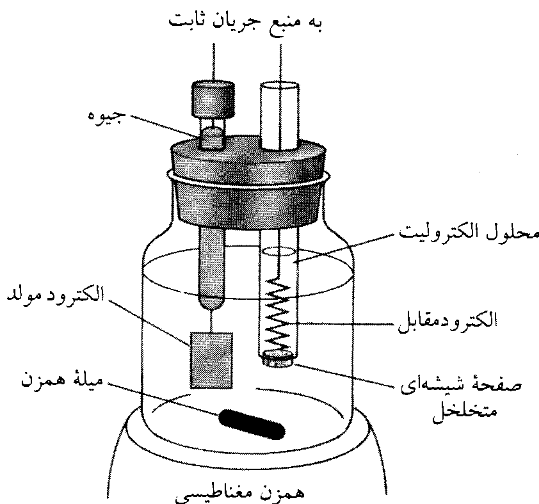

**شکل ۱۹ـ۱۱.** نمودار دستگاه تیتراسیون کولن‌سنج

یک ساعت الکتریکی معمولی که با موتور کار می‌کند برای اندازه‌گیری زمان برقکافت رضایت‌بخش نیست، زیرا دستگاه چرخندهٔ چنین وسیله‌ای تمایل دارد تا هنگام توقف جلو و هنگام شروع عقب بیفتد. زمان‌گیر الکترونیکی رقمی این مشکل را برطرف می‌کند.

**سلولها برای تیتراسیون کولن‌سنجی.** شکل ۱۹-۱۲ یک سلول تیتراسیون کولن‌سنجی نوعی متشکل از یک الکترود مولد برای تولید واکنشگر و یک الکترود مقابل برای تکمیل مدار را به نمایش می‌گذارد. الکترود مولد که معمولاً یک مربع مستطیل، یک پیچک سیمی یا یک استوانهٔ توری پلاتینی است، مساحت سطح نسبتاً بزرگی دارد تا آثار قطبش را به حداقل برساند. الکترود مقابل معمولاً با یک صفحهٔ متخلخل یا محیط متخلخل دیگری از محیط واکنش جدا شده است تا از مزاحمت محصولات واکنش حاصل از این الکترود جلوگیری کند.

## مقایسهٔ تیتراسیونهای متداول و کولن‌سنجی

اجزای سازندهٔ مختلف تیترکننده در شکل ۱۹-۱۱ همتای واکنشگرها و دستگاه مورد نیاز برای تیتراسیون حجمی هستند. منبع جریان ثابت با بزرگی معلوم همان وظیفهٔ محلول استاندارد در روش حجم‌سنجی را دارد. زمان‌گیر الکترونیکی و کلید به‌ترتیب متناظر بورت و شیر هستند. در آغاز تیتراسیون کولن‌سنجی، الکتریسیته از درون سلول برای زمانهای نسبتاً طولانی عبور می‌کند، ولی با نزدیک‌شدن به هم‌ارزی شیمیایی، فواصل زمانی کوتاهتر و کوتاهتر می‌شود. توجه کنید که این مراحل مانند عمل بورت در یک تیتراسیون معمولی است.




**شکل ۱۹-۱۲.** سلول تیتراسیون کولن‌سنجی نوعی

تیتراسیون کولن‌سنجی چند مزیت عمده را در مقایسه با روش حجم‌سنجی متداول عرضه می‌کند. مهمترین آنها حذف مسائل مربوط به تهیه، استانداردکردن و نگهداری محلولهای استاندارد است. این مزیت به‌ویژه برای واکنشگرهای تغییرپذیر مانند کلر، برم و یون تیتان (III) مهم است که به طور قابل توجهی در محلول آبی ناپایدارند و این امر کاربرد آنها را به عنوان واکنشگرهای حجم‌سنجی به‌شدت محدود می‌کند. در مقابل، کاربرد آنها در تعیین کولن‌سنجی ساده است، زیرا به محض تولید، مصرف می‌شوند.

---

**صحّت و دقت روشهای کولن‌سنجی با روشهای حجم‌سنجی قابل مقایسه است.**

---

روشهای کولن‌سنجی همچنین هنگامی‌که قرار است مقادیر کمی از آنالیت تیتر شوند، برتری دارند، زیرا مقادیر کم واکنشگر به‌سهولت و با دقت با انتخاب مناسب جریان تولید می‌شوند. در مقابل، استفاده از محلولهای خیلی رقیق و اندازه‌گیری صحیح حجمهای کوچک در بهترین حالت نیز نامناسب است.

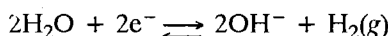
مزیت دیگر تیتراسیون کولن‌سنجی این است که یک منبع جریان ثابت تک واکنشگرها را برای تیتراسیونهای رسوبی، تشکیل کمپلکس، خنثی‌سازی یا اکسایش /کاهش در اختیار می‌گذارد. در نهایت، از آنجا که کنترل جریان ساده‌تر از کنترل جریان مایع است، تیتراسیونهای کولن‌سنجی با سهولت بیشتری خودکار می‌شوند.

صحّت و دقت اندازه‌گیریهای جریان ـ زمان لازم برای یک تیتراسیون کولن‌سنجی قابل مقایسه یا بیشتر از صحّت و دقت اندازه‌گیریهای حجم / مولاریتهٔ یک روش حجم‌سنجی متناظر معمولی است، به‌ویژه هنگامی‌که مقادیر کوچک واکنشگر درگیر باشد. هنگامی‌که صحّت یک تیتراسیون با حساسیت نقطهٔ پایانی محدود شود، دو روش تیتراسیون صحّت یکسانی دارند.

## کاربرد تیتراسیونهای کولن‌سنجی

تیتراسیونهای کولن‌سنجی برای انواع مختلف واکنشهای حجمی به‌کار رفته‌اند [۸]. کاربردهای برگزیده در این بخش تشریح می‌شود.

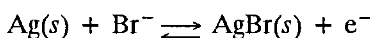
**تیتراسیونهای خنثی‌شدن.** یون هیدروکسید را می‌توان در سطح یک کاتد پلاتینی فرو رفته در محلول اسید آنالیت تولید کرد:



$$2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2(g)$$

آند پلاتینی باید با یک دیافراگم مجزا شود تا مزاحمت بالقوهٔ یونهای هیدروژن تولیدشده با اکسایش آندی آب را حذف کند. به روشی ساده‌تر، یک سیم نقره‌ای را می‌توان جایگزین آند

پلاتینی کرد، مشروط بر اینکه یونهای کلرید یا برمید به محلول آنالیت اضافه شود. در این صورت واکنش آندی خواهد بود

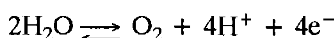


$$Ag(s) + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + e^-$$

نقره‌برمید مزاحم واکنش خنثی‌شدن نمی‌شود.

تیتراسیون کولن‌سنجی اسیدها کمتر از روشهای حجم‌سنجی تحت تأثیر خطای کربنات قرار می‌گیرد (بخش ۱۲ الف ـ ۳). تنها اقدام لازم برای جلوگیری از این خطا حذف کربن‌دیوکسید با جوشاندن حلال یا با حساب‌دهی یک گاز بی‌اثر مانند نیتروژن از درون محلول برای مدتی کوتاه است.

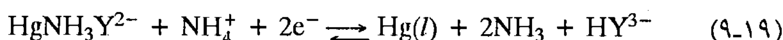
یونهای هیدروژن تولیدشده در سطح آند پلاتینی را می‌توان برای تیتراسیون کولن‌سنجی بازهای قوی و همچنین ضعیف به‌کار برد:



$$2H_2O \rightleftharpoons O_2 + 4H^+ + 4e^-$$

در اینجا، کاتد باید از محلول آنالیت جدا شود تا از مزاحمت یون هیدروکسید جلوگیری کند.

**واکنشهای رسوبی و تشکیل کمپلکس.** تیتراسیونهای کولن‌سنجی با EDTA توسط کاهش کی‌لیت‌آمین جیوه (II) EDTA در کاتد جیوه انجام می‌شود:



$$HgNH_3Y^{2-} + NH_4^+ + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l) + 2NH_3 + HY^{3-} \qquad (۹\text{-}۱۹)$$

از آنجا که کی‌لیت جیوه پایدارتر از کمپلکسهای مربوط به کاتیونهایی مانند کلسیم، روی، سرب و یا مس است، کمپلکس‌شدن این یونها تنها بعد از اینکه لیگاند توسط فرایند الکترود آزاد شود، روی می‌دهد.

به طوری‌که در جدول ۱۹ـ۳ نشان داده شده است، چند واکنشگر رسوبی را می‌توان به طریق کولن‌سنجی تولید کرد. متداولترین اینها یون نقره است که در آند نقره‌ای تولید می‌شود.

**تیتراسیونهای اکسایش / کاهش.** جدول ۱۹ـ۴ نشان می‌دهد که تعدادی از واکنشگرهای اکساکاهشی را می‌توان به طریق کولن‌سنجی تولید کرد. به‌ویژه برم که تولید کولن‌سنجی آن اساس تعداد زیادی از روشهای کولن‌سنجی را تشکیل می‌دهد قابل توجه است. همچنین واکنشگرهایی که به علت ناپایداری محلولهای آنها نمی‌توانند در تجزیه‌های حجمی متداول به‌کار روند قابل توجه‌اند؛ مثالهای نوعی عبارت‌اند از نقره (II)، منگنز (III)، و کمپلکس کلرید مس (I).

جدول ۱۹ـ۳ جمعبندی تیتراسیونهای کولن‌سنجی شامل واکنشهای خنثی‌شدن، رسوبی و تشکیل کمپلکس

| گونهٔ مورد تعیین | واکنش الکترود مولد | واکنش تجزیه‌ای ثانویه |
|---|---|---|
| اسیدها | $2H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2OH^- + H_2$ | $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$ |
| بازها | $H_2O \rightleftharpoons 2H^+ + 1/2O_2 + 2e^-$ | $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$ |
| $Cl^-, Br^-, I^-$ | $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$ | $Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$, etc |
| مرکاپتانها | $Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$ | $Ag^+ + RSH \rightleftharpoons + AgSR(s) + H^+$ |
| $Cl^-, Br^-, I^-$ | $2Hg \rightleftharpoons Hg_2^{2+} + 2e^-$ | $Hg_2^{2+} + 2Cl^- \rightleftharpoons Hg_2Cl_2(s)$, etc |
| $Zn^{2+}$ | $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | $3Zn^{2+} + 2K^+ + 2Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2(s)$ |
| $Ca^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}$ | معادلهٔ ۱۹ـ۹ را ببینید | $HY^{3-} + Ca^{2+} \rightleftharpoons CaY^{2-} + H^+$, etc |

جدول ۱۹ـ۴ جمعبندی تیتراسیونهای کولن‌سنجی شامل واکنشهای اکسایش /کاهش

| واکنشگر | واکنش الکترود مولد | حجم مورد اندازه‌گیری |
|---|---|---|
| $Br_2$ | $2Br^- \rightleftharpoons Br_2 + 2e^-$ | As(III)، Sb(III)، U(IV)، Tl(I)، $I^-$، $SCN^-$، $NH_3$، $N_2H_4$، $NH_2OH$، فنول، آنیلین گاز خردل، مرکاپتانها، ۸ـهیدروکسی کینولین، اولفینها |
| $Cl_2$ | $2Cl^- \rightleftharpoons Cl_2 + 2e^-$ | As(III)، $I^-$، استیرن، اسیدهای چرب |
| $I_2$ | $2I^- \rightleftharpoons I_2 + 2e^-$ | As(III)، Sb(III)، $S_2O_3^{2-}$، $H_2S$، اسکوربیک‌اسید |
| $Ce^{4+}$ | $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$ | Fe(II)، Ti(III)، U(IV)، As(III)، $I^-$، $Fe(CN)_6^{4-}$ |
| $Mn^{3+}$ | $Mn^{2+} \rightleftharpoons Mn^{3+} + e^-$ | $H_2C_2O_4$، Fe(II)، As(III) |
| $Ag^{2+}$ | $Ag^+ \rightleftharpoons Ag^{2+} + e^-$ | Ce(III)، V(IV)، $H_2C_2O_4$، As(III) |
| $Fe^{2+}$ | $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | Cr(VI)، Mn(VII)، V(V)، Ce(IV) |
| $Ti^{3+}$ | $TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ | Fe(III)، V(V)، Ce(IV)، U(VI) |
| $CuCl_3^{2-}$ | $Cu^{2+} + 3Cl^- + e^- \rightleftharpoons CuCl_3^{2-}$ | V(V)، Cr(VI)، $IO_3^-$ |
| $U^{4+}$ | $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$ | Cr(VI)، Ce(IV) |

### تیترکننده‌های کولن‌سنجی خودکار

تعدادی از سازندگان دستگاه، تیترکننده‌های کولن‌سنجی خودکاری عرضه می‌کنند که اکثراً نقطهٔ پایانی پتانسیل‌سنجی را به‌کار می‌گیرند. برخی از این دستگاهها چند منظوره‌اند و می‌توانند برای تعیین تعداد زیادی از گونه‌ها به‌کار روند. برخی دیگر برای تجزیهٔ خاصی طراحی شده‌اند. دستگاههای نوعی که برای نوع خاصی از تجزیه طراحی شده‌اند عبارت‌اند از تیترکننده‌های کلرید که در آنها یون نقره به طور کولن‌سنجی تولید می‌شود؛ کنترل‌کننده‌های گوگرد دیوکسید که در آنها برم تولیدشده در آند، آنالیت را به یون سولفات اکسید می‌کند؛ کنترل‌کننده‌های کربن‌دیوکسید که در آنها گاز جذب‌شده در مونواتانول آمین با باز تولیدشده به طریق کولن‌سنجی تیتر می‌شود؛ و تیترکننده‌های آب که در آنها واکنشگر کارل‌فیشر (نکتهٔ ۱۷ـ۱ را ببینید) به طریق الکترود آنالیتیکی تولید می‌شود.

## ۱۹ هـ. سؤالات و مسائل

**توجه:** داده‌های عددی غلظتهای تجزیه‌ای مولارند که در آنها فرمول کامل یک گونه داده شده است. غلظتهای تعادلی مولار برای گونه‌ها به صورت یونها داده شده است.

۱۹ـ۱. تفاوت بین موارد زیر را به اختصار شرح دهید.

*(الف) قطبش غلظتی و قطبش سینتیکی

(ب) آمپرپای و پتانسیل‌پای

*(ج) یک کولن و یک فاراده

(د) الکترود کار و الکترود مقابل

*(هـ) مدار برقکافت و مدار کنترل برای روشهای با پتانسیل کنترل‌شده

۱۹ـ۲. موارد زیر را به اختصار تعریف کنید.

*(الف) چگالی جریان

(ب) پتانسیل اهمی

*(ج) تیتراسیون کولن‌سنجی

(د) برقکافت با پتانسیل کنترل‌شده

*(هـ) بازدهی جریان

(و) اضافه ولتاژ

*۱۹ـ۳. سه مکانیسم مسئول برای انتقال گونه‌های حل‌شده به و از سطح الکترود را شرح دهید.

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

۱۹ـ۴. چگونه وجود جریان بر پتانسیل سلول الکتروشیمیایی اثر می‌گذارد؟

*۱۹ـ۵. وجه تشابه قطبش غلظتی و قطبش سینتیکی در چیست؟ چه تفاوتی با یکدیگر دارند؟

۱۹ـ۶. چه متغیرهای تجربی بر قطبش غلظتی در سلول الکتروشیمیایی تأثیر می‌گذارند؟

*۱۹ـ۷. شرایطی را که به قطبش سینتیکی در یک سلول الکتروشیمیایی کمک می‌کنند شرح دهید.

۱۹ـ۸. چه تفاوتهایی بین روشهای الکترووزنی و کولن‌سنجی با روشهای پتانسیل‌سنجی وجود دارد؟

*۱۹ـ۹. سه عامل را که بر مشخصات فیزیکی یک رسوب الکترولیتی تأثیر می‌گذارند مشخص کنید.

۱۹ـ۱۰. منظور از واقطبندهٔ کاتد چیست؟

*۱۹ـ۱۱. وظیفهٔ (الف) آمپرپای و (ب) پتانسیل‌پای چیست؟

۱۹ـ۱۲. بین کولن‌سنجی آمپرپایی و کولن‌سنجی پتانسیل‌پایی تفاوت قائل شوید.

*۱۹ـ۱۳. چرا معمولاً لازم است که الکترود کار از الکترود مقابل در یک تجزیهٔ کولن‌سنجی با پتانسیل کنترل‌شده، مجزا شود؟

۱۹ـ۱۴. چرا در تیتراسیون کولن‌سنجی همیشه به یک الکترولیت کمکی نیاز است؟

۱۹ـ۱۵. تعداد کاتیونهای کاهیده در هر ثانیه در سطح کاتد یک سلول الکتروشیمیایی را که در A ۰٫۰۲۰ کار می‌کند و یونهای زیر درگیرند، محاسبه کنید.

(الف) تک‌والانسی

*(ب) دووالانسی

(ج) سه‌والانسی

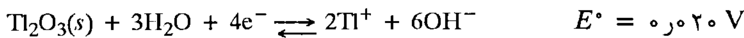
۱۹ـ۱۶. پتانسیل نظری لازم برای شروع رسوبگیری را در موارد زیر محاسبه کنید.

*(الف) مس از محلولی که M ۰٫۱۵۰ نسبت به $Cu^{2+}$ است و تا pH = ۳٫۰۰ بافری شده است. اکسیژن در آند در ۱٫۰۰ جوّ آزاد می‌شود.

(ب) قلع از محلولی که M ۰٫۱۲۰ نسبت به $Sn^{2+}$ است و تا pH = ۴٫۰۰ بافری شده است. اکسیژن در آند در ۷۷۰ تور آزاد می‌شود.

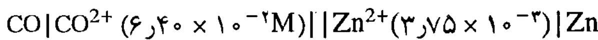
*(ج) نقره برمید روی آند نقره از محلولی که M ۰٫۰۸۶۴ نسبت به $Br^-$ است و تا pH = ۳٫۴۰ بافری شده است. هیدروژن در کاتد در ۷۶۵ تور آزاد می‌شود.

(د) $Tl_2O_3$ از محلولی که $M$ ۴٫۰۰ × ۱۰<sup></sup>$^{-۳}$ نسبت به $Tl^+$ است و تا pH = ۸٫۰۰ بافری شده است. محلول همچنین M ۰٫۰۱۰۰ نسبت به $Cu^{2+}$ است که به عنوان واقطبندهٔ کاتد عمل می‌کند. برای فرایند



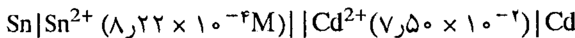
$$Tl_2O_3(s) + 3H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 2Tl^+ + 6OH^- \qquad E° = ۰٫۰۲۰\ V$$

*۱۹ـ۱۷. پتانسیل آغازی لازم برای جریان ۰٫۰۷۸ − آمپری در سلول زیر را اگر مقاومت آن ۵٫۰۰ Ω باشد، محاسبه کنید.



$$CO|CO^{2+}\ (۶٫۴۰ \times ۱۰^{-۲}M)||Zn^{2+}(۳٫۷۵ \times ۱۰^{-۳})|Zn$$

۱۹ـ۱۸. مقاومت سلول زیر ۳٫۹۵Ω است.



$$Sn|Sn^{2+}\ (۸٫۲۲ \times ۱۰^{-۴}M)||Cd^{2+}(۷٫۵۰ \times ۱۰^{-۲})|Cd$$

پتانسیل آغازی لازم برای جریان ۰٫۰۷۲ − آمپری در این سلول را محاسبه کنید.

*۱۹ـ۱۹. درنظر است مس از محلولی که ۰٫۲۰۰ M نسبت به Cu(II) است و تا pH = ۴٫۰۰ بافری شده است، رسوب داده شود. اکسیژن در آند و فشار جزئی ۷۴۰ تور آزاد می‌شود. مقاومت سلول ۳٫۶۰ Ω و دما ۲۵°C است، محاسبه کنید.

(الف) پتانسیل نظری لازم برای شروع به رسوب‌کردن مس از این محلول را

(ب) افت *IR* مربوط به جریان ۰٫۱۰ − آمپری در این سلول را

(ج) پتانسیل آغازی را در صورتی‌که اضافه ولتاژ اکسیژن در اینجا شرایط ۰٫۵۰ V باشد.

(د) پتانسیل سلول را زمانی که $[Cu^{2+}]$ برابر $۸٫۰۰ \times ۱۰^{-۶}$ باشد؛ فرض کنید که افت *IR* و اضافه ولتاژ اکسیژن بدن تغییر باقی می‌ماند.

۱۹ـ۲۰. درنظر است نیکل روی کاتد پلاتینی (مساحت برابر است با ۱۲۰cm²) از محلولی که ۰٫۲۰۰ M نسبت به $Ni^{2+}$ است و تا pH = ۲٫۰۰ بافری شده است، رسوب داده شود. اکسیژن در فشار جزئی ۱٫۰۰ جوّ در آند پلاتینی با مساحت ۸۰ cm² آزاد می‌شود. مقاومت سلول ۳٫۱۵ Ω و دما ۲۵°C است محاسبه کنید.

(الف) پتانسیل نظری لازم برای شروع به رسوب‌کردن نیکل را

(ب) افت *IR* برای جریان ۱٫۱۰ − آمپری را

(ج) چگالی جریان در آند و کاتد را

(د) پتانسیل اعمال‌شدهٔ اولیه را، در صورتی‌که اضافه ولتاژ اکسیژن روی پلاتین در این شرایط حدود ۰٫۵۲ V باشد.

(هـ) پتانسیل اعمال‌شده را هنگامی‌که غلظت نیکل به $۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ M کاهش داده شود (فرض کنید که تمام متغیرها بجز $[Ni^{2+}]$ ثابت می‌ماند).

*۱۹ـ۲۱. در نظر است نقره از محلولی که ۰٫۱۵۰ M نسبت به $Ag(CN)_2^-$، ۰٫۳۲۰ M نسبت به KCN است و تا pH = ۱۰٫۰۰ بافری شده است، رسوب داده شود. اکسیژن در آند

در فشار جزئی ۱٫۰۰ جوّ آزاد می‌شود. مقاومت سلول $\Omega$ ۲٫۹۰ و دما $25\,^{\circ}C$ است. محاسبه کنید.

(الف) پتانسیل نظری لازم برای شروع به رسوب‌کردن نقره از این محلول را

(ب) افت $IR$ مربوط به جریان ۰٫۱۲ – آمپری را

(ج) پتانسیل اعمال‌شدهٔ اولیه را در صورتی‌که اضافه ولتاژ $O_2$، ۰٫۸۰ V باشد.

(د) پتانسیل اعمال‌شده را هنگامی‌که $[Ag(CN)_2^-]$ برابر $1.00 \times 10^{-5}$ M باشد؛ فرض کنید تغییری در افت $IR$ و اضافه ولتاژ $O_2$ روی نمی‌دهد.

**۱۹ـ۲۲.** محلولی ۰٫۱۵۰ M نسبت به $Co^{2+}$ و ۰٫۰۷۵۰ M نسبت به $Cd^{2+}$ است. محاسبه کنید

(الف) غلظت $Co^{2+}$ در محلول را هنگامی‌که ابتدا کادمیم شروع به رسوب‌کردن می‌کند.

(ب) پتانسیل کاتد لازم برای کاهش غلظت $Co^{2+}$ به $1 \times 10^{-5}$ M را

***۱۹ـ۲۳.** محلولی ۰٫۰۵۰۰ M نسبت به $BiO^+$ و ۰٫۰۴۰۰ M نسبت به $Co^{2+}$ و pH آن برابر ۲٫۵۰ است.

(الف) غلظت کاتیونی که آسانتر کاهیده می‌شود در آغاز رسوب‌دادن کاتیونی که مشکلتر کاهیده می‌شود چیست؟

(ب) هنگامی‌که غلظت گونه‌ای که آسانتر کاهیده می‌شود به $1.00 \times 10^{-6}$ M برسد، پتانسیل چه خواهد بود؟

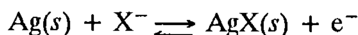
**۱۹ـ۲۴.** تجزیهٔ الکتроوزنی شامل کنترل پتانسیل کاتد به عنوان وسیله‌ای برای جداسازی $Bi^{3+}$ و $Sn^{2+}$ در محلولی پیشنهاد شده است که ۰٫۲۰۰ M نسبت به هریک از دو یون است و تا pH = ۱٫۵۰ بافری شده است.

(الف) پتانسیل نظری کاتد را در آغاز رسوب‌دادن یونی که سهلتر کاهیده می‌شود محاسبه کنید.

(ب) غلظت باقیماندهٔ گونه‌ای را که سهلتر کاهیده می‌شود در شروع به رسوب‌کردن گونه‌ای که دیرتر کاهید می‌شود محاسبه کنید.

(ج) گستره‌ای (نسبت به SCE) پیشنهاد کنید، اگر وجود داشته باشد، که در آن پتانسیل کاتد باید نگه داشته شود؛ غلظت باقیماندهٔ کمتر از $10^{-6}$ M را به عنوان حذف کمّی درنظر بگیرید.

***۱۹ـ۲۵.** یونهای هالید را می‌توان روی آند نقره‌ای بر طبق واکنش زیر رسوب داد



$$Ag(s) + X^- \rightleftharpoons AgX(s) + e^-$$

(الف) اگر $1.00 \times 10^{-5}$ M به‌عنوان معیاری برای حذف کمّی درنظر گرفته شود، آیا

با کنترل‌کردن پتانسیل آند در محلولی که در آغاز M ۲۵۰ر۰ نسبت به هر یک از یونهاست، از دیدگاه نظری می‌توان $Br^-$ را از $I^-$ جدا کرد؟
(ب) آیا جداسازی $Cl^-$ و $I^-$ از دیدگاه نظری در محلولی که M ۲۵۰ر۰ نسبت به هر یک از یونهاست، عملی است؟
(ج) در صورتی‌که جداسازی در (الف) یا (ب) عملی باشد، چه گستره‌ای از پتانسیل آند (نسبت به SCE) را باید به‌کار برد؟

۱۹-۲۶. محلولی M ۱۰۰ر۰ نسبت به هر یک از دو کاتیون کاهش‌پذیر A و B است. خارج‌کردن گونهٔ آسانتر کاهش‌پذیر (A) هنگامی کامل فرض می‌شود که [A] به $1{,}00 \times 10^{-5}$ M کاهش داده شود. چه حداقل تفاوتی در پتاسیل الکترودهای استاندارد جداسازی A را بدون مزاحت از B ممکن می‌سازد، در صورتی‌که شرایط زیر برقرار باشد.

| | A | B |
|---|---|---|
| *(الف) | تک‌والانسی است | تک‌والانسی است |
| (ب) | دووالانسی است | تک‌والانسی است |
| *(ج) | سه‌والانسی است | تک‌والانسی است |
| (د) | تک‌والانسی است | دووالانسی است |
| *(ه) | دووالانسی است | دووالانسی است |
| (و) | سه‌والانسی است | دووالانسی است |
| *(ز) | تک‌والانسی است | سه‌والانسی است |
| (ح) | دووالانسی است | سه‌والانسی است |
| *(ط) | سه‌والانسی است | سه‌والانسی است |

*۱۹-۲۷. زمان لازم برای جریان ثابت ۹۶۱ر۰ آمپری را که g ۵۰۰ر۰ از Co(II) را به صورتهای زیر رسوب دهد محاسبه کنید.
(الف) کبالت عنصری روی سطح یک کاتد
(ب) $Co_3O_4$ روی یک آند

۱۹-۲۸. زمان لازم برای جریان ثابت ۲۰ر۱ آمپری را جهت رسوب‌دادن g ۵۰۰ر۰ از هر یک از اجسام زیر محاسبه کنید.
(الف) Tl(III) به‌صورت عنصر روی کاتد
(ب) Tl(I) به‌صورت $Tl_2O_3$ روی آند

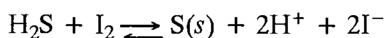
(ج) $Tl(I)$ به‌صورت عنصر روی کاتد

*۱۹ـ۲۹. نمونهٔ ۱۵۱۶ر۰ گرمی از یک اسید خالص با یون هیدروکسید تولیدشده در ۵ دقیقه و ۲۴ ثانیه توسط جریان ثابت ۴۰۱ر۰ آمپری خنثی شد. وزن هم‌ارز اسید را محاسبه کنید (وزن اسید راکه حاوی ۱ مول پروتون تیترپذیر است).

۱۹ـ۳۰. غلظت $CN^-$، ۱۰ر۰ mL از یک محلول آب فلزکاری با تیتراسیون با یون هیدروژنی که به طریقه الکترولیتی تولیدشده است تا نقطهٔ پایانی نارنجی متیل تعیین شد. تغییر رنگ بعد از ۳ دقیقه و ۲۲ ثانیه با جریان ۴۳ر۴ میلی‌آمپری مشاهده شد. تعدادگرمهای NaCN را در هر لیتر محلول محاسبه کنید.

*۱۹ـ۳۱. مقداری اضافی از $HgNH_3Y^{2-}$ به داخل ۰۰ر۲۵ mL آب چاه اضافه می‌شود. در صورتی‌که EDTA مورد نیاز برای تیتراسیون در یک کاتد جیوه‌ای (معادلهٔ ۱۹ـ۹) در ۰۲ر۲ دقیقه با جریان ثابت ۶ر۳۱ mA تولید شود، منحنی آب را برحسب ppm $CaCO_3$ بیان کنید.

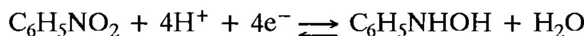
۱۹ـ۳۲. یدی که به طریقهٔ الکترولیتی تولید شد، برای تعیین مقدار $H_2S$ در ۰۰ر۱۰۰ mL آب شور مزه به‌کار رفت. بعد از افزایش اضافی KI، تیتراسیون به جریان ثابت ۳۶ر۳۲ mA برای ۱۰ر۱۲ دقیقه نیاز داشت. واکنش به صورت زیر است



$$H_2S + I_2 \rightleftharpoons S(s) + 2H^+ + 2I^-$$

نتایج تجزیه را برحسب ppm $H_2S$ بیان کنید.

*۱۹ـ۳۳. نیتروبنزن در ۲۱۰ mg یک مخلوط آلی در یک پتانسیل ثابت ۹۶ر۰− ولتی (نسبت به SCE) که به کاتد جیوه اعمال شد، به فنیل هیدروکسیل‌آمین کاهش یافت:



$$C_6H_5NO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons C_6H_5NHOH + H_2O$$

نمونه در ۱۰۰ mL متانول حل شد؛ بعد از برقکافت برای ۳۰، دقیقه، واکنش کامل به نظر رسید. یک کولن‌سنج الکترونیکی به طور سری با سلول نشان داد که کاهش به ۷۴ر۲۶ C نیاز دارد. درصد $C_6H_5NO_2$ در نمونه را محاسبه کنید.

۱۹ـ۳۴. میزان فنول آب خارج‌شده از یک کورهٔ کک‌سازی با تجزیهٔ کولن‌سنجی تعیین شد. یک نمونهٔ ۱۰۰ میلی‌گرمی کمی اسیدی و مقداری اضافی از KBr اضافه شد. تولید $Br_2$ برای واکنش زیر

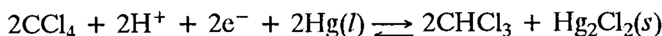


$$C_6H_5OH + 3Br_2 \rightleftharpoons Br_3C_6H_2OH(s) + 3HBr$$

به جریان پایای ۳۱۳ر۰ آمپری برای ۷ دقیقه و ۳۳ ثانیه نیاز داشت. نتایج این تجزیه

را برحسب قسمتهای $C_6H_5OH$ در میلیون قسمت آب بیان کنید. (فرض کنید که چگالی آب g/mL ۰۰ر۱ است.)

*۱۹ـ۳۵. در پتانسیل V ۰ر۱− (نسبت به SCE)، $CCl_4$ در متانول به $CHCl_3$ در کاتد جیوه کاهیده می‌شود:



$$2CCl_4 + 2H^+ + 2e^- + 2Hg(l) \rightleftharpoons 2CHCl_3 + Hg_2Cl_2(s)$$

در V ۸۰ر۱− ، $CHCl_3$ باز واکنش می‌کند تا $CH_4$ را به دست دهد:

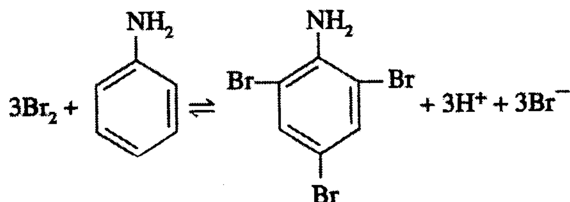


$$2CHCl_3 + 6H^+ + 6e^- + 6Hg(l) \rightleftharpoons 2CH_4 + 3Hg_2Cl_2(s)$$

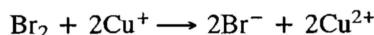
نمونهٔ ۷۵۰ر۰ گرمی حاوی $CCl_4$ ، $CHCl_3$ و یک‌گونهٔ آلی بی‌اثر در متانول حل و در V ۰ر۱− برقکافت شد تا جریان به صفر رسید. یک کولن‌سنج نشان داد که به C ۶۳ر۱۱ برای کامل‌شدن واکنش نیاز است. پتانسیل کاتد در V ۸ر۱− تنظیم شد. کامل‌شدن تیتراسیون در این پتانسیل به C ۶ر۶۸ اضافی نیاز دارد. درصد $CCl_4$ و $CHCl_3$ در مخلوط را محاسبه کنید.

۱۹ـ۳۶. نمونهٔ ۱۳۰۹ر۰ گرمی حاوی تنها $CHCl_3$ و $CH_2Cl_2$ در متانول حل و در یک سلول حاوی کاتد جیوه‌ای برقکافت شد؛ پتانسیل کاتد در V ۸۰ر۱− (نسبت به SCE) نگه داشته شد. هر دو ترکیب به $CH_4$ کاهیده شدند (۱۹ـ۳۵ را برای واکنش ببینید). در صورتی‌که کامل‌شدن کاهش به C ۷ر۳۰۶ نیاز داشته باشد، درصد $CHCl_3$ و $CH_2Cl_2$ را محاسبه کنید.

*۱۹ـ۳۷. مقادیر ناچیز $C_6H_5NH_2$ را می‌توان با واکنش با مقدار اضافی از $Br_2$ که به طریقه الکترولیتی تولید می‌شود، تعیین کرد:




سپس قطبیت الکترود کار معکوس و $Br_2$ اضافی با تیتراسیون کولن‌سنجی شامل تولید Cu(I) تعیین می‌شود:

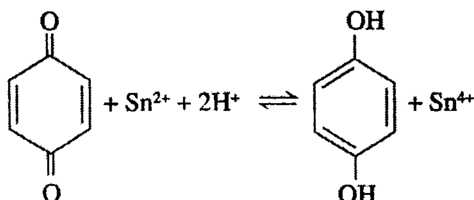


$$Br_2 + 2Cu^+ \longrightarrow 2Br^- + 2Cu^{2+}$$

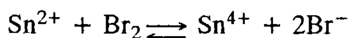
مقادیر مناسبی از KBr و $CuSO_4$ به نمونهٔ ۲۵٫۰ میلی‌لیتری حاوی اتیلن اضافه می‌گردد. با توجه به داده‌های زیر، تعداد میکروگرمهای $C_6H_5NH_2$ را در نمونه محاسبه کنید:

| الکترود کار به‌صورت زیر عمل می‌کند | زمان تولید با جریان ثابت ۱٫۵۱ mA, min |
|---|---|
| آند | ۳٫۷۶ |
| کاتد | ۰٫۲۷۰ |

۱۹ـ۳۸. کینون را می‌توان با Sn(II) اضافی که به طریقهٔ الکترولیتی تولید می‌شود، به هیدروکینون کاهش داد:



سپس قطبیت الکترود کار معکوس و Sn(II) اضافی با $Br_2$ که در یک تیتراسیون کولن‌سنجی تولید می‌شود، اکسید می‌گردد:



$$Sn^{2+} + Br_2 \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2Br^-$$

مقادیر مناسبی از $SnCl_4$ و KBr به ۵۰٫۰ mL از نمونه اضافه می‌شود. با توجه به داده‌های زیر، وزن $C_6H_4O_2$ در نمونه را محاسبه کنید.

| الکترود کار به‌صورت زیر عمل می‌کند | زمان تولید با جریان ثابت ۱٫۰۶۲ mA, min |
|---|---|
| کاتد | ۸٫۳۴ |
| آند | ۰٫۶۹۱ |

## مراجع

1. J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry*. New York: Wiley, 1982;

*Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,* P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds. New York: Marcel Dekker, 1984.

2. J. A. Page. in *Handbook of Analytical Chemistry,* L. Meites, Ed., pp. **5**-184 to **5**-186. New York: McGraw-Hill, 1963.

3. J. J. Lingane, *Anal. Chem. Acta.,* **1948**, *2*, 590.

4. E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry,* C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D. New York: Elsevier Scientific, 1975; J. A. Plambeck, *Electroanalytical Chemistry,* Chapter 12. New York: Wiley, 1982; D. J. Carran, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,* P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., pp. 539-568. New York: Marcel Dekker, 1984.

5. J. E. Harrar, in *Electroanalytical Chemistry,* A. J. Bard, Ed., Vol. 8. New York: Marcel Dekker, 1975; E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry,* C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D, Chapter XV. New York: Elsevier, 1975.

6. J. E. Harrar and C. L. Pomernacki, *Anal. Chem.,* **1973**, *45, 57.* copyright 1973 American Chemical Society.

7. D. J. Curran, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry,* P. T. Kissinger and W. R. Heineman, Eds., Chapter 20. New York: Marcel Dekker, 1984.

8. E. Bishop, in *Comprehensive Analytical Chemistry,* C. L. Wilson and D. W. Wilson, Eds., Vol. 11D, Chapters XVIII to XXIV. New York: Elsevier, 1975: J. T. Stock, *Anal. Chem.,* **1984**, *56*, 1R and **1980**, *52*, 1R.

# ۲۰

# مقدمه‌ای بر روشهای طیف‌بینی تجزیه

روشهای طیف‌بینی تجزیه براساس اندازه‌گیری تابش الکترود مغناطیسی تولید یا جذب‌شده توسط آنالیتها استوارند [۱]. *روشهای نشری* از تابش تولیدشده هنگامی‌که یک آنالیت در معرض انرژی الکتریکی یا گرمایی قرار می‌گیرد، سود می‌جویند. *روشهای فلوئورسانی* نیز براساس تابش نشرشده توسط یک آنالیت استوارند. مع‌ذالک، در فلوئورسانی، تابش نشرشده با قرارگرفتن نمونه در معرض باریکه‌ای از تابش الکترومغناطیسی حاصل از یک لامپ تولید می‌شود. در مقابل، روشهای جذبی بر اساس کاهش در توان (تضعیف) باریکه‌ای از تابش الکترومغناطیسی در نتیجهٔ برهم‌کنش آن با آنالیت استوارند.

---

**یک باریکه از تابش هنگامی *تضعیف* می‌شود که شدت یا توان آن کاهش یابد.**

---

روشهای طیف‌بینی همچنین برطبق ناحیهٔ طیف الکترومغناطیسی رده‌بندی می‌شوند. این نواحی عبارت‌اند از اشعهٔ ایکس، فرابنفش، مرئی، زیرقرمز، میکروموج و فرکانس رادیویی. از نظر تاریخی، روشهای طیف‌بینی اولیه به استفاده از تابش مرئی محدود بودند و به این دلیل *روشهای نوری* نامیده می‌شوند. مع‌ذالک، علی‌رغم این واقعیت که اعصاب بینایی انسان به تابش فرابنفش و زیرقرمز حساس نیست ولی به علت تشابه دستگاهوری، روشهایی راکه از این تابشها استفاده می‌کنند، روشهای نوری می‌نامند. در این کتاب عمدتاً به روشهای مبتنی بر تابش فرابنفش / مرئی می‌پردازیم و گهگاه به روشهای طیف‌بینی زیرقرمز نیز مراجعه خواهیم کرد.

---

**انواع مفید تجزیه‌ای دیگر تابش الکترومغناطیسی عبارت است از اشعهٔ ایکس، تابش زیرقرمز، میکروموج و فرکانس رادیویی.**

---

**طیف‌بینی نوری شامل مطالعهٔ نشر، فلوئورسانی و جذب تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز است.**

## ۲۰ الف. خواص تابش الکترومغناطیسی

*تابش الکترومغناطیسی*، نوعی انرژی است که با سرعت خارق‌العاده‌ای از فضا عبور می‌کند. بسیاری از خواص تابش الکترومغناطیسی را می‌توان به‌سهولت با درنظر گرفتن تابش به صورت امواج سینوسی که پارامترهایی مانند طول‌موج، فرکانس، سرعت و دامنه دارند، تشریح کرد. برخلاف سایر پدیده‌های موجی، مانند صدا، عبور تابش الکترومغناطیسی به محیط مادی نیازی ندارد؛ بدین ترتیب، به‌راحتی از خلأ عبور می‌کند.

پدیده‌های در ارتباط با جذب و نشر انرژی تابشی را نمی‌توان با مدل موجی تشریح کرد. برای این اهداف، تابش الکترومغناطیسی را باید به صورت جریانی از ذرات یا بسته‌های موجی مجزای انرژی به نام *فوتونها* یا *کوانتومها* درنظر گرفت. انرژی فوتون متناسب است با فرکانس تابش. این دیدگاههای دوگانهٔ تابش به صورت ذرات و امواج متقابلاً انحصاری نیستند، بلکه مکمل یکدیگرند. در واقع این دوگانگی در رفتار جریان الکترونها و سایر ذرات بنیادی مانند پروتونها نیز مشاهده می‌شود و به طور کامل با مکانیک موجی توجیه می‌گردد.

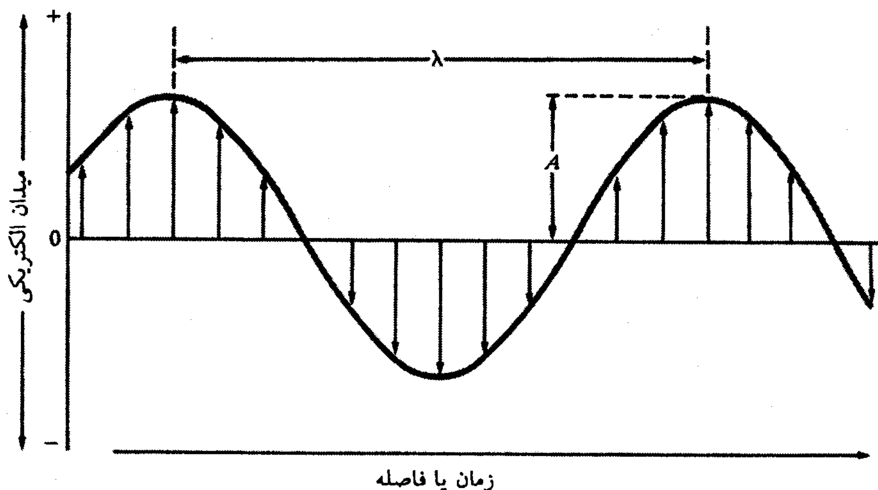
### ۲۰ الف ـ ۱. خواص موجی تابش الکترومغناطیسی

برای بسیاری از اهداف، تابش الکترومغناطیسی را به‌سهولت می‌توان به صورت یک میدان الکتریکی درنظر گرفت که متحمل نوسانات سینوسی در فضا می‌شود. شکل ۲۰ـ۱، نموداری دوبعدی از یک باریکهٔ تابش تکفام (تک موج) است. میدان الکتریکی به صورت برداری نشان داده می‌شود که طول آن با قدرت نیرو متناسب است. محور طول در این منحنی، زمان همچنان‌که تابش از نقطه‌ای ثابت در فضا عبور می‌کند، یا فاصله در زمانی تثبیت شده است. توجه کنید جهتی که در آن میدان نوسان می‌کند عمود بر جهتی است که در آن تابش انتشار می‌یابد.

**موجی که در آن جهت جابه‌جایی عمود بر جهت انتشار است، مانند شکل ۲۰ـ۱، موج عرضی نامیده می‌شود.**

#### پارامترهای موج

در شکل ۲۰ـ۱، *دامنهٔ $A$ی* موج سینوسی به صورت طول بردار الکتریکی در ماکسیمم موج تعریف می‌شود. مدت زمان لازم برای عبور ماکسیممها (یا مینیممهای) متوالی از یک نقطهٔ ثابت در فضا را دورهٔ $p$ تابش می‌نامند. *فرکانس $\nu$* تعداد میدان در ثانیه و برابر $1/p$ است.




**شکل ۲۰-۱.** نمودار باریکه‌ای از تابش تکفام با طول‌موج $\lambda$ و دامنهٔ $A$. پیکانها نشانگر بردار الکتریکی تابش هستند.

شایان توجه است که *فرکانس* به وسیلهٔ منبع تعیین می‌شود و بدون توجه به محیطی که تابش از آن عبور می‌کند، *ثابت* باقی می‌ماند. در مقابل سرعت انتشار $v_i$ جبههٔ موج از درون یک محیط هم به نوع محیط و هم به فرکانس بستگی دارد؛ زیرنویس $i$ نشانگر وابستگی سرعت به فرکانس است. پارامتر مورد نظر دیگر، *طول‌موج* $\lambda_i$ است که فاصلهٔ خطی بین دو ماکسیمم یا مینیمم یک موج است (شکل ۲۰-۱ را ببینید). از ضرب فرکانس بر حسب موج بر ثانیه در طول‌موج بر حسب سانتیمتر، سرعت $v_i$، انتشار برحسب سانتیمتر بر ثانیه به دست می‌آید:

$$v_i = \nu\lambda_i \tag{۲۰-۱}$$

---

**واحد فرکانس هرتز Hz است که برابر ۱ سیکل در ثانیه است. یعنی $1\,Hz = 1\,s^{-1}$.**

**فرکانس باریکه‌ای از تابش الکترومغناطیس هرگز تغییر نمی‌کند.**

---

## سرعت تابش

در خلأ، سرعت انتشار تابش مستقل از طول‌موج می‌شود و به مقدار ماکسیمم خود می‌رسد. این سرعت که با نماد $c$ مشخص می‌شود، به طور دقیق تعیین شده است و تعداد آن $2{,}99792 \times 10^{10}$ cm/s است. سرعت تابش در هوا تنها تفاوت جزئی با $c$ دارد (حدود ۰٫۰۳٪

کمتر است). لذا، سرعت نور در خلأ یا در هوا به صورت زیر گرد می‌شود

$$c = \nu\lambda \quad = ۳٫۰۰ \times ۱۰^{۱۰}\ \text{cm/s} = ۳٫۰۰ \times ۱۰^{۸}\ \text{m/s} \qquad (۲\text{-}۲۰)$$

از آنجا که میدان الکترومغناطیسی تابش با الکترونهای در اتمها یا مولکولهای محیط برهم‌کنش دارد و لذا کند می‌شود، بنابراین سرعت انتشار تابش در یک محیط حاوی ماده کمتر از $c$ است. با توجه به اینکه فرکانس تابش نامتغیر است و توسط منبع تثبیت می‌شود، لذا هنگام عبور تابش از خلأ به محیط محتوی ماده (معادلهٔ ۲۰-۱)، *طول‌موج باید* کم شود. این اثر در شکل ۲۰-۲ برای باریکه‌ای از تابش مرئی نشان داده شده است. توجه کنید که هنگام عبور تابش از هوا به درون شیشه، طول‌موج تقریباً ۲۰۰ nm یا بیشتر از ٪۳۰ کوتاه می‌شود؛ هنگامی‌که تابش مجدداً وارد هوا شود، تغییری معکوس روی می‌دهد.

عدد موجی $\bar{\nu}$ طریقهٔ دیگری برای تشریح تابش الکترومغناطیسی است. عدد موجی به‌صورت تعداد موجها در سانتیمتر تعریف می‌شود و برابر $۱/\lambda$ است. طبق تعریف واحد $\bar{\nu}$، $\text{cm}^{-۱}$ است.

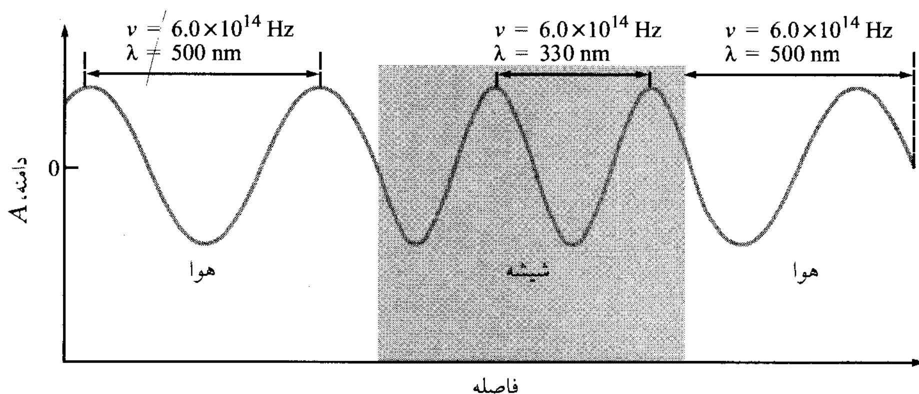
آحاد طول‌موج برای نواحی طیفی مختلف

| ناحیه | واحد | تعریف |
|---|---|---|
| اشعهٔ ایکس | آنگستروم، Å | $۱۰^{-۱۰}$ m |
| فرابنفش / مرئی | نانومتر، nm | $۱۰^{-۹}$ m |
| زیر قرمز | میکرومتر، $\mu$m | $۱۰^{-۶}$ m |

**تا سه رقم بامعنی، معادلهٔ ۲۰-۲ به‌طور یکسان در هوا یا خلأ اعمال‌پذیر است.**

**ضریب شکست، $\eta$، محیط معیاری از برهم‌کنش آن با تابش است و به‌صورت $\eta = c/v_i$ تعریف می‌شود. مثلاً، ضریب شکست آب در دمای اتاق ۱٫۳۳ است که می‌رساند تابش از درون آب با سرعتی برابر $c/۱٫۳۳$ یا $۲٫۲۶ \times ۱۰^{۱۰}$ cm/s عبور می‌کند. به عبارت دیگر، سرعت نور در خلأ ۱٫۳۳ برابر بیشتر از سرعت آن در آب است.**

**سرعت و طول‌موج تابش با عبور آن از خلأ یا از هوا به درون یک محیط متراکم‌تر کاهش می‌یابد، در حالی‌که فرکانس ثابت می‌ماند.**




**شکل ۲۰-۲.** تغییر در طول‌موج همچنان‌که تابش از هوا به شیشه متراکم و مجدداً به هوا وارد می‌شود.

---

**عدد موجی، $\bar{\nu}$، برحسب $cm^{-1}$ معمولاً برای تشریح تابش زیرقرمز به‌کار می‌رود. سفیدترین قسمت طیف زیرقرمز برای شناسایی و تعیین گونه‌های آلی طول‌موجی برابر ۲٫۵ تا $15 \mu m$ دارد که متناظر با عدد موجی ۴۰۰۰ تا $667 cm^{-1}$ است. عدد موجی به این دلیل توسط متخصصین طیف‌بینی زیرقرمز به‌کار می‌رود که معیاری از فرکانس ارتعاشات مولکولی است که با جذب تابش زیرقرمز روی می‌دهند.**

---

## توان و شدت تابش

*توان*، $P$، انرژی باریکه‌ای است که در هر ثانیه به سطح معینی می‌رسد؛ شدت، توان در واحد زاویهٔ فضایی است. هر دو کمیت به دامنهٔ تابش بستگی دارند (شکل ۲۰-۱ را ببینید). گرچه دقیقاً صحیح نیست، ولی اغلب توان و شدت را مترادف یکدیگر به‌کار می‌برند.

## ۲۰ الف ـ ۲. خواص ذره‌ای تابش الکترومغناطیسی

درک برخی از برهم‌کنشهای تابش با ماده مستلزم این است که تابش الکترومغناطیسی را به صورت بسته‌های مجزای انرژی به نام *فوتونها* یا *کوانتومها* درنظر بگیریم. انرژی فوتون به فرکانس تابش بستگی دارد با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$E = h\nu \qquad (۲۰\text{-}۳)$$

که در آن $h$ ثابت پلانک ($6.63 \times 10^{-34}$ J s) است. همچنین می‌توان انرژی تابش را به طول‌موج و عدد موجی مرتبط ساخت

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \qquad (۴\text{-}۲۰)$$

توجه کنید که عدد موجی مانند فرکانس، مستقیماً متناسب با انرژی است.

---

**معادلات ۲۰-۳ و ۲۰-۴ انرژی را به آحاد، SI، *ژول* به‌دست می‌دهند که یک ژول (J) مقدار کار انجام‌شده توسط نیرویی برابر یک نیوتن (N) است که بر فاصلهٔ یک متری وارد می‌شود.**

**هم فرکانس و هم عدد موجی متناسب با انرژی فوتون هستند.**

**زمانی‌که از یک مول فوتون صحبت می‌کنیم، منظور $۶٫۰۲ \times ۱۰^{۲۳}$ بستهٔ تابش است.**

---

## ۲۰ ب . طیف الکترومغناطیس

طیف الکترومغناطیسی گسترهٔ بسیار وسیعی از طول‌موجها (یا انرژیها) را دربر دارد. انرژی فوتون اشعهٔ ایکس ($\lambda \sim ۱۰^{-۱۰}$m) تقریباً ۱۰۰۰۰ مرتبه بیشتر از انرژی نشرشده توسط یک سیم تنگستنی ملتهب ($\lambda \sim ۱۰^{-۶}$m) و $۱۰^{۱۱}$ مرتبه بیشتر از انرژی فوتون در گسترهٔ فرکانس رادیویی ($\lambda \sim ۱۰^{۵}$m) است.

تقسیمات مهم طیف الکترومغناطیسی در صفحهٔ رنگی قرارگرفته در قسمت داخل جلد این کتاب نشان داده شده است. توجه کنید که مقیاس هم فرکانس و هم طول‌موج لگاریتمی است؛ همچنین توجه کنید ناحیه‌ای که به آن چشم انسان حساس است (*طیف‌مرئی*) تنها قسمت کوچکی از طیف کلی است. تابشهای گوناگون مانند اشعهٔ گاما یا امواج رادیویی تنها از نظر فرکانس و لذا از نظر انرژی با یکدیگر تفاوت دارند.

---

نواحی طیف نوری

| ناحیه | گسترهٔ طول‌موج |
|---|---|
| UV | ۱۸۰-۳۸۰ nm |
| مرئی | ۳۸۰-۷۸۰ nm |
| IR نزدیک | ۰٫۷۸-۲٫۵ $\mu$m |
| IR وسط | ۲٫۵-۵۰ $\mu$m |

**ترتیب رنگها در طیف را به‌صورت زیر به خاطر داشته باشید (*Roy G BIV*).**

| | | |
|---|---|---|
| قرمز Red | آبی Blue | نارنجی Orange |
| نیلی Indigo | زرد Yellow | بنفش Violet |
| سبز Green | | |

شکل ۲۰-۳ نواحی طیف مغناطیسی را که برای تجزیه‌های طیف‌بینی به‌کار می‌روند به نمایش می‌گذارد. انواع انتقالات اتمی و مولکولی مسئول برای جذب و نشر در هر ناحیه نیز نشان داده شده است. توجه کنید که مقیاس طول‌موج و عدد موجی لگاریتمی است.

## ۲۰ ج. اجزای دستگاهها برای طیف‌بینی نوری

اکثر دستگاههای طیف‌بینی نوری از پنج جزء سازنده ساخته شده‌اند. این اجزای سازنده عبارت‌اند از: (۱) یک منبع پایدار انرژی تابش؛ (۲) یک طول‌موج گزین که ناحیهٔ محدودی از طیف را برای اندازه‌گیری مجزا می‌کند؛ (۳) یک یا چند ظرف نمونه؛ (۴) یک آشکارساز تابش و (۵) یک پردازشگر و قرائت علامت که علامت تبدیل شده را روی یک مقیاس سنجه، صفحهٔ نوسان نما، یک سنجهٔ رقمی یا یک نگارهٔ ثبات به نمایش می‌گذارد. شکل ۲۰-۴ سه طریقی را که این اجزای سازنده برای انجام اندازه‌گیریهای طیف‌بینی نوری به یکدیگر متصل می‌شوند، نشان می‌دهد. به‌طوری‌که در شکل می‌توان دید، پیکربندی اجزای سازندهٔ (۳)، (۴) و (۵) برای انواع اندازه‌گیریهای یکسان است.

پیکربندی دو دستگاه اول که برای اندازه‌گیری جذب و فلوئورسانی به کار می‌روند، به یک منبع خارجی انرژی تابش نیاز دارد. در مورد جذب، باریکه‌ای از منبع مستقیماً از درون نمونه به داخل طول‌موج گزین عبور می‌کند (در برخی از دستگاهها، موقعیت نمونه و طول‌موج گزین معکوس می‌شود). در دستگاههای فلوئورسانی، منبع باعث می‌شود تا نمونه تابش مشخصه‌ای نشر کند که در زاویه‌ای (معمولاً ۹۰ درجه) نسبت به باریکهٔ منبع اندازه‌گیری می‌شود.

طیف‌بینی نشری از این نظر با انواع دیگر طیف‌بینی متفاوت است که به منبع تابش خارجی نیازی ندارد؛ نمونه خود نشرکننده است (شکل ۲۰-۴ج را ببینید). در طیف‌بینی نشری، نمونه در یک ظرف خارجی به درون یک کمان الکتریکی، یک جرقهٔ الکتریکی یا یک شعله وارد می‌شود. در این حال منبع حاوی نمونه است و باعث می‌شود تا تابش مشخصهٔ خود را نشر کند.

### ۲۰ ج - ۱. عبور مواد نوری

سلولها، پنجره‌ها، عدسیها و عناصر پاشندهٔ طول‌موج در یک دستگاه نوری باید در ناحیهٔ طول‌موجی که انتخاب شده است، شفاف باشند. شکل ۲۰-۵ گستره‌های طول‌موج قابل استفاده چند مادهٔ ساختمانی را که برای نواحی فرابنفش، مرئی و زیرقرمز طیف به‌کار می‌روند، نشان می‌دهد. شیشهٔ سیلیکاتی معمولی برای ناحیهٔ مرئی کاملاً کافی است و از مزیّت ارزان‌بودن برخوردار است. زیر حدود nm ۳۸۰، شیشه جذب می‌کند و سیلیس ذوب‌شده یا کوارتز باید جایگزین شیشه شود.

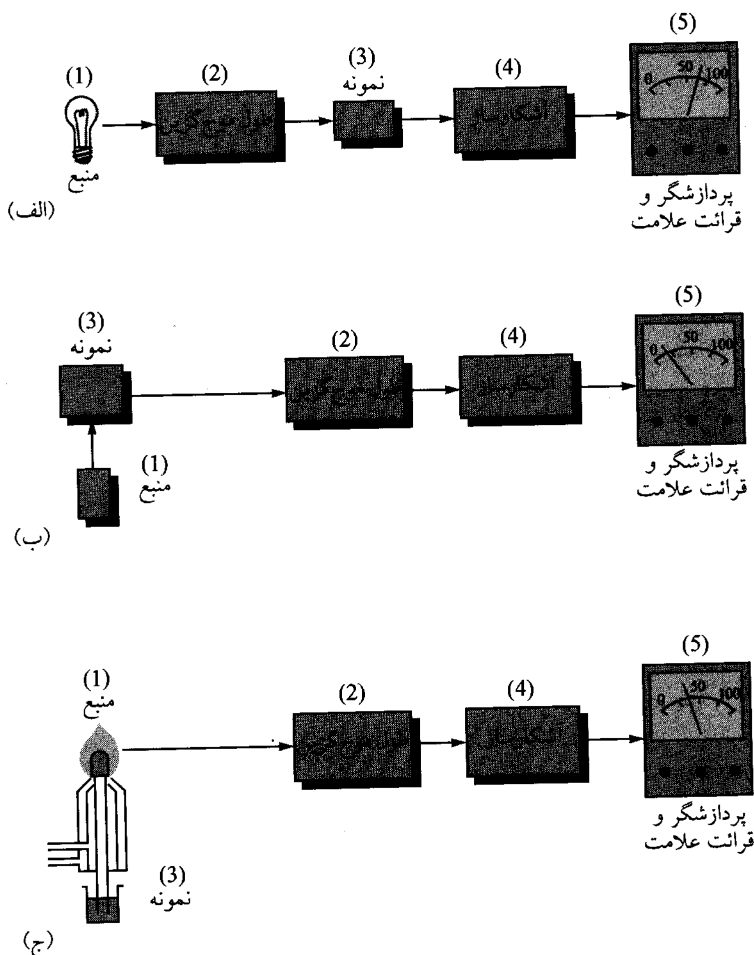
نوع تغییر کوانتومی: تغییر اسپین | تغییر جهتگیری | تغییر پیکربندی | تغییر توزیعِ الکترون | تغییر پیکربندی هسته‌ای

یا

| عدد موجی، $cm^{-1}$ | $10^{8}$ | $10^{6}$ | $10^{4}$ | 100 | 1 | $10^{-2}$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| طول موج | 100 pm | 10 nm | 1000 nm | 100 $\mu$m | 1 cm | 100 cm | 10 m |
| فرکانس، Hz | $3 \times 10^{18}$ | $3 \times 10^{16}$ | $3 \times 10^{14}$ | $3 \times 10^{12}$ | $3 \times 10^{10}$ | $3 \times 10^{8}$ | $3 \times 10^{6}$ |
| انرژی، j/mol | $10^{9}$ | $10^{7}$ | $10^{5}$ | $10^{3}$ | 10 | $10^{-1}$ | $10^{-3}$ |

نوع طیف بینی: اشعهٔ گاما | اشعهٔ ایکس | مرئی و فرابنفش | زیرقرمز | میکروموج | ESR | NMR

شکل ۲۰-۳. نواحی طیف الکترومغناطیسی [۲]

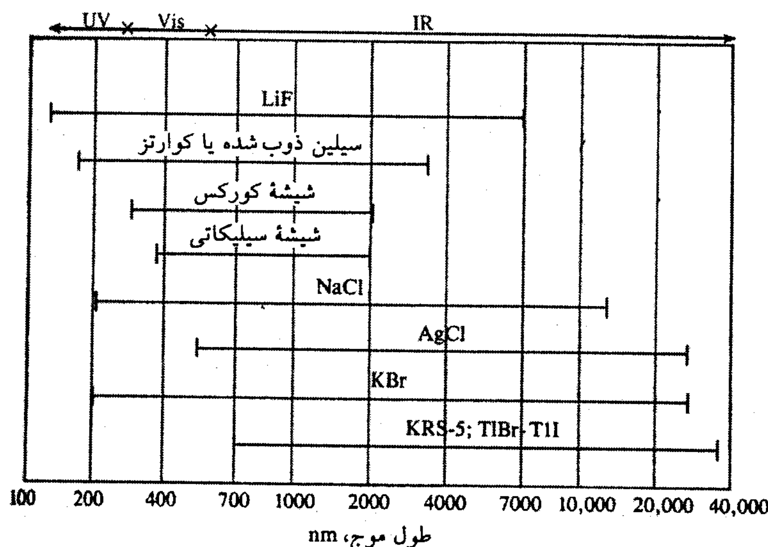



**شکل ۲۰-۴.** اجزای سازندهٔ انواع مختلف دستگاهها برای طیف‌بینی نوری: (الف) طیف‌بینی جذبی؛ (ب) طیف‌بینی فلوئورسانی و پراکندگی؛ (ج) طیف‌بینی نشری

## ۲۰ ج ـ ۲. منابع تابش

برای اینکه منبعی جهت مطالعات طیف‌بینی مفید باشد، باید باریکه‌ای از تابش با توان کافی برای آشکارسازی و اندازه‌گیری تولید کند. مضافاً، توان خروجی آن باید برای مدتی مناسب پایدار باشد. نوعاً، توان تابش یک منبع به طور نمایی با پتانسیل مولد الکتریسیته تغییر می‌کند. لذا، یک منبع با توان تنظیم‌شده اغلب لازم است تا پایداری مورد نیاز را تأمین کند.

منابع طیف‌بینی بر دو نوع‌اند: *منابع پیوسته* که شدت تابش نشرشده به صورت تابعی از طول‌موج تنها به‌کندی تغییر می‌کند و *منابع خطی* که تعداد محدودی نوار تابشی نشر می‌کنند که




**شکل ۲۰-۵.** گسترهٔ عبور برای مواد نوری مختلف

هر یک از آنها گسترهٔ بسیار محدودی از طول‌موجها را می‌پوشاند. متداولترین منابع طیف‌بینی پیوسته در جدول ۲۰-۱ آمده است. جزئیات در ارتباط با منابع خطی در بخش ۲۴ د-۲ یافت می‌شود.

## منابع پیوستهٔ تابش مرئی

یک لامپ رشته تنگستنی معمولی، طیفی پیوسته از ۳۲۰ تا ۲۵۰۰ nm به دست می‌دهد (شکل ۲۰-۶ ب). شدت آن با توان چهارم ولتاژ تغییر می‌کند. بدین دلیل به یک مولد ولتاژ که به طور الکترونیکی پایدار شده است، نیاز است. یک لامپ رشته تنگستنی معمولی که در دمای ۲۹۰۰ K کار کند، تابش مفیدی برای ناحیهٔ بین ۳۵۰ و ۲۵۰۰ nm تولید می‌کند.

**یک منبع پیوسته، تابشی با تمام طول‌موجها در یک گسترهٔ طیفی خاصی در اختیار می‌گذارد.**

لامپ تنگستن / هالوژن حاوی مقدار کمی از یُد در درون پاکت کوارتزی است که رشته را در خود جای می‌دهد. کوارتز اجازه می‌دهد تا رشته در دمایی حدود ۳۵۰۰ K کار کند که به‌شدت بیشتری منجر می‌شود و گسترهٔ لامپ را تا ناحیهٔ فرابنفش گسترش می‌دهد. طول عمر لامپ هالوژن / تنگستن بیش از دو برابر طول عمر لامپ تنگستن معمولی است، زیرا عمر دومی با

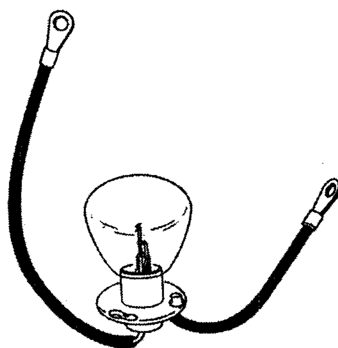
**جدول ۲۰ـ۱** منابع پیوسته برای طیف‌بینی نوری

| منبع | گسترهٔ طول‌موج، nm | نوع طیف‌بینی |
|---|---|---|
| لامپ زنون | ۲۵۰ تا ۶۰۰ | فلوئورسانی مولکولی |
| لامپ $H_2$ و $D_2$ | ۱۶۰ تا ۳۸۰ | جذب مولکولی UV |
| لامپ تنگستن / هالوژن | ۲۴۰ تا ۲۵۰۰ | جذب مولکولی UV / مرئی / IR ـ نزدیک |
| لامپ تنگستن | ۳۵۰ تا ۲۲۰۰ | جذب مولکولی مرئی / IR ـ نزدیک |
| افروزهٔ نرنست | ۴۰۰ تا ۲۰۰۰۰ | جذب مولکولی IR |
| سیم نیکروم | ۷۵۰ تا ۲۰۰۰۰ | جذب مولکولی IR |
| گلوبار | ۱۲۰۰ تا ۴۰۰۰۰ | جذب مولکولی IR |

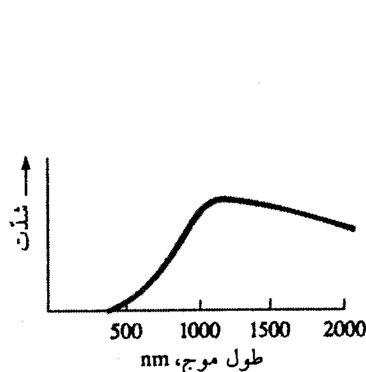
تصعیدشدن تنگستن از رشته محدود می‌شود. در حضور یُد، تنگستن تصعیدشده مولکولهای $WI_2$ را به دست می‌دهد که سپس به طرف رشتهٔ داغ نفوذ می‌کنند و در آنجا تجزیه‌شده و به صورت اتمهای تنگستن مجدداً رسوب می‌نمایند. کاربرد لامپهای تنگستن / هالوژن در دستگاههای طیف‌بینی جدید، به علت گسترهٔ طول‌موج وسیعتر، شدت بیشتر و عمر طولانیتر، در حال افزایش است.

## منابع پیوستهٔ تابش فرابنفش

لامپ دوتریم (و همچنین هیدروژن) برای تولید تابش پیوسته در گسترهٔ ۱۶۰ تا ۳۸۰ nm به‌کار می‌رود و متداولترین منبع برای طیف‌بینی فرابنفش است. لامپ دوتریم متشکل از یک لولهٔ استوانه‌ای با یک پنجرهٔ کوارتزی است که تابش از آن خارج می‌شود (شکل ۲۰ـ۷ را ببینید). لوله

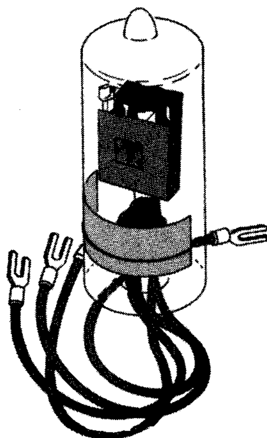


(الف)




(ب)

**شکل ۲۰ـ۶.** (الف) لامپ تنگستن. (ب) طیف نشری آن



**شکل ۲۰-۷.** لامپ دوتریم

حاوی دوتریم در فشار پایین است. برانگیختگی با اعمال حدود $40\ V$ بین یک الکترود اکسیداندود داغ‌شده و یک الکترود فلزی انجام می‌شود. یک منبع توان تنظیم شده لازم است تا تابش با شدت ثابت تولید کند. طیف نشری برای یک لامپ دوتریم نوعی در شکل ۲۰-۸ نشان داده شده است.

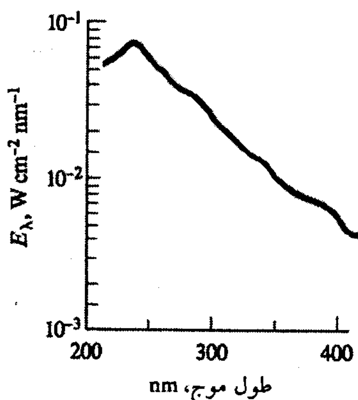
## منابع پیوستهٔ تابش زیرقرمز

تابش زیرقرمز پیوسته از جامدات بی‌اثر گرم‌شده به دست می‌آید. منبع *گلوبار* متشکل از یک میلهٔ سیلیسیم کاربید $50 \times 5\ mm$ است. هنگامی‌که *گلوبار* تا حدود $1500\ ^\circ C$ با عبور الکتریسیته گرم شود، تابش در ناحیهٔ از ۱ تا $40\ \mu m$ را نشر می‌کند.

*افروزهٔ نرنست* استوانه‌ای از زیرکونیم و ایتریم اکسید با ابعاد نوعی $20 \times 2\ mm$ است؛ هنگامی‌که با جریان الکتریکی تا دمای بالا گرما داده شود، تابش زیرقرمز را نشر می‌کند. مارپیچهای گرم‌شده به طریق الکتریکی از سیم نیکروم را نیز می‌توان به عنوان منابع زیرقرمز به‌کار برد.

## ۲۰ ج - ۳. طول‌موج‌گزین

دستگاههای طیف‌بینی معمولاً به یک یا چند وسیله مجهزند که تابش مورد اندازه‌گیری را به یک نوار باریک که توسط آنالیت جذب یا نشر می‌شود، محدود می‌کنند. چنین وسایلی تا حد زیادی هم گزینش‌پذیری و هم حساسیت دستگاه را افزایش می‌دهند. به‌علاوه، در مورد اندازه‌گیریهای



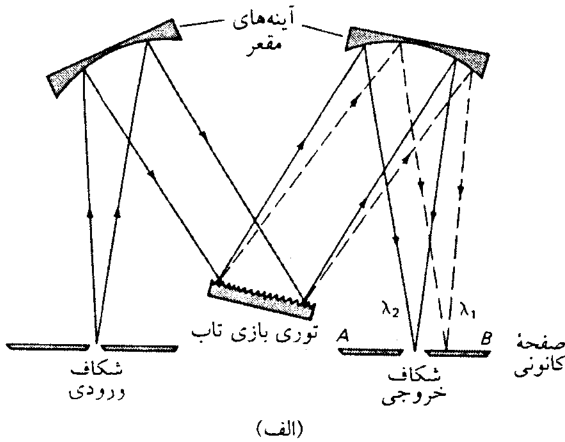

**شکل ۲۰ـ۸.** خروجی از لامپ دوتریم

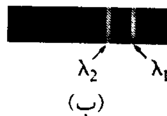
جذبی، نوارهای باریک احتمال خطی‌بودن جواب دستگاه به غلظت آنالیت را زیاد می‌کنند. دو نوع کلی طول‌موج گزین، *تکفامسازها* و *صافیها* برای تهیهٔ نوارهای باریک تابش به‌کار می‌روند. تکفامسازها این مزیت را دارند که طول‌موج خروجی می‌تواند به طور پیوسته در گسترهٔ طیفی وسیعی تغییر کند. صافیها از مزایای سادگی، مقاوم‌بودن و ارزانی برخوردارند. در این کتاب بحث خود را به تکفامسازها محدود می‌کنیم، زیرا در حال حاضر متداولترین نوع طول‌موج گزین می‌باشند که در دستگاههای طیف‌بینی جدید به‌کار برده می‌شوند.

## تکفامسازها

تکفامسازها به طور کلی بر دو نوع‌اند؛ یک نوع از آنها یک توری به‌کار می‌گیرد تا تابش را به طول‌موجهای سازندهٔ آن بپاشاند؛ نوع دوم یک منشور برای این منظور به‌کار می‌گیرد. در حال حاضر، تقریباً تمام تکفامسازهای موجود تجارتی براساس توری استوارند و لذا بحث خود را به این نوع تکفامسازها محدود می‌کنیم.

شکل ۲۰ـ۹ الف طرحی از یک تکفامساز توری نوعی را نشان می‌دهد. تابش از منبع، از طریق یک روزنهٔ مستطیلی شکل یا شکاف وارد تکفامساز می‌شود. سپس تابش توسط یک آینهٔ مقعر موازی می‌شود، وسیله‌ای که باریکه‌ای موازی تولید می‌کند که متعاقباً به سطح توری *بازتاب* برخورد می‌نماید. برای توضیح مطلب، تابش نشان داده شده درست متشکل از دو طول‌موج $\lambda_1$ و $\lambda_2$ درنظر گرفته می‌شود که $\lambda_1$ بزرگتر از $\lambda_2$ است. مسیر تابش بلندتر بعد از اینکه از توری باز تابیده شد با خطوط بریده نشان داده شده است؛ خطوط پر مسیر طول‌موج کوتاهتر را نشان می‌دهد. توجه کنید که تابش با طول‌موج کوتاهتر $\lambda_2$ در مقایسه با $\lambda_1$، با زاویهٔ تیزتری از توری بازتابیده می‌شود. یعنی، *پاشندگی زاویه‌ای* تابش انجام می‌شود. پاشندگی زاویه‌ای از




**شکل ۲۰ـ۹.** (الف) منظرهٔ یک تکفامساز نوری ($\lambda_1 > \lambda_2$)؛ (ب) منظرهٔ صفحهٔ کانونی

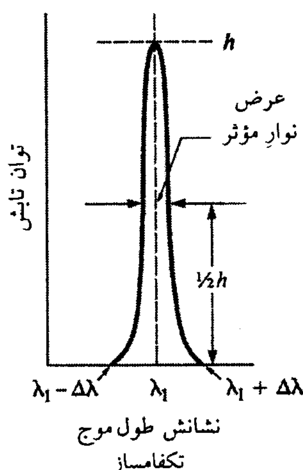
پراش حاصل می‌شود که در سطح باز تابمند روی می‌دهد (شکل ۲۰ـ۱ را ببینید). دو طول‌موج با آینه مقعر دیگری روی *صفحهٔ کانونی* تکفامساز متمرکز می‌شوند که در آنجا به‌صورت تصاویر شکاف ورودی، یکی برای $\lambda_1$ و دیگری برای $\lambda_2$، ظاهر می‌گردند (شکل ۲۰ـ۹ ب). با چرخاندن توری، $\lambda_1$ یا $\lambda_2$ را می‌توان روی شکاف خروجی تکفامساز متمرکز کرد.

---

**باریکهٔ موازی تابش باریکه‌ای است که بعد از ترک از منبع خود به‌طور قابل ملاحظه‌ای پهن یا واگرا نمی‌شود.**

---

در صورتی که آشکارسازی در شکاف خروجی تکفامساز نشان داده‌شده در شکل ۲۰ـ۹ الف قرار گیرد و توری به نحوی چرخانده شود که یکی از خطوط نشان داده شده (مثلاً $\lambda_1$) در عرض شکاف از $\lambda_1 - \Delta\lambda$ تا $\lambda_1 + \Delta\lambda$ پوییده شود، که در آن $\Delta\lambda$ اختلاف طول‌موج کوچکی است، خروجی آشکارساز شکل گوسی نشان داده‌شده در شکل ۲۰ـ۱۰ را به خود می‌گیرد. *پهنای نوار مؤثر* تکفامساز که در شکل تعریف شده است، به اندازه و کیفیت عنصر پاشنده، پهنای شکافها و طول کانونی تکفامساز بستگی دارد. یک تکفامساز با کیفیت بالا، عرض نوار مؤثری در حدود چند دهم نانومتر یا کمتر در نواحی فرابنفش و مرئی نشان می‌دهد. عرض نوار مؤثر یک تکفامساز که برای اکثر کارهای کمّی رضایت‌بخش است در حدود ۱ تا ۲۰ nm است.




**شکل ۲۰ـ۱۰.** خروجی از یک شکاف خروجی همچنان‌که تکفامساز از $\lambda_1 - \Delta\lambda$ تا $\lambda_1 + \Delta\lambda$ پوییده می‌شود.

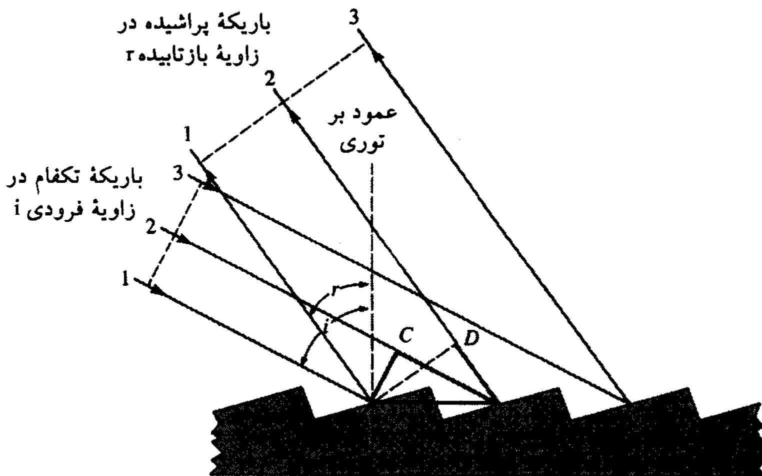
بسیاری از تکفامسازها به شکافهای تنظیم‌پذیر مجهزند که کنترل روی عرض نوار را ممکن می‌سازند. شکاف باریک عرض نوار مؤثر را کاهش می‌دهد ولی توان باریکهٔ خروجی را نیز کم می‌کند. لذا، مینیمم عرض نوار عملی توسط حساسیت آشکارساز محدود می‌شود. اگر طیفی متشکل از پیکهای باریک باشد، برای تجزیهٔ کیفی به شکافهای باریک و عرضهای نوار مینیمم نیاز است. از طرف دیگر، برای کارهای کمّی، شکافهای پهنتر کار سیستم آشکارساز را در تقویت پایینتر ممکن می‌سازد که به نوبت خود تکرارپذیری بیشتر جواب را فراهم می‌کند.

**نکتهٔ ۲۰ـ۱**

**پاشندگی توسط توریهای بازتاب**

توری بازتاب متشکل از یک سطح آلومینیم بازتابان با طول چند سانتیمتر است که حاوی تعداد زیادی شیارهای موازی نزدیک به هم است. سطح با اندوده‌ای از سیلیس شفاف پوشیده شده است تا از خوردگی فلز جلوگیری کند. سطح مقطع بزرگ‌شدهٔ چند شیار در شکل ۲۰ـالف نشان داده شده است. برای تابش فرابنفش / مرئی، یک توری نوعاً ۱۲۰۰ تا ۱۴۰۰ شیار در میلیمتر دارد. برای تابش زیرقرمز، ۱۰ تا ۲۰۰ شیار در میلیمتر متداول است.

در توری نشان داده شده در شکل، باریکه‌های موازی از تابش تکفام با شماره‌های ۱ و ۲ به دو سطح در زاویهٔ $i$ عمود بر توری برخورد می‌کنند. ماکسیمم تداخل فزاینده به طوری که نشان داده شده است، در زاویهٔ $r$ صورت می‌گیرد. باریکهٔ ۲ مسافت بیشتری در مقایسه با باریکهٔ ۱ می‌پیماید و تفاوت در مسیر آنها برابر $\overline{CB} + \overline{BD}$ (به صورت خط رنگی پهنتر در شکل نشان داده شده است). برای اینکه تداخل فزاینده روی دهد، این تفاوت باید برابر $\mathbf{n}\lambda$ باشد.




**شکل ۲۰ الف.** مکانیسمهای پراش از توری نوع پیکانی

$$n\lambda = \overline{CB} + \overline{BD}$$

که در آن **n**، یک عدد صحیح است و مرتبهٔ پراش نامیده می‌شود. ولی توجه کنید که زاویه $CAB$ برابر زاویهٔ $i$ و زاویهٔ $DAB$ برابر زاویهٔ $r$ است. با توجه به مثلثات، داریم

$$\overline{CB} = d \sin i$$

که در آن $d$، فاصلهٔ بین سطوح بازتابان است. همچنین می‌توان مشاهده کرد که

$$\overline{BD} = d \sin r$$

با جایگزینی دو رابطهٔ آخر در رابطهٔ اول، شرایط برای تداخل فزاینده می‌شود:

$$n\lambda = d\,(\sin i + \sin r)$$

این معادله پیشنهاد می‌کند که چند مقدار $\lambda$ برای هر زاویهٔ پراش معین $r$ موجود است. لذا، اگر خط مرتبهٔ یک ($n = 1$) با ۹۰۰ nm در $r$ پیدا شود، خط مرتبهٔ دو (۴۵۰ nm) و مرتبهٔ سه (۳۰۰ nm) نیز در این زاویه ظاهر می‌شود. معمولاً خط مرتبهٔ یک بیشترین شدت را دارد؛ در واقع، می‌توان توریهایی طراحی کرد که تا ٪۹۰ شدت فرودی را در این مرتبه متمرکز کند. خطوط با مرتبه‌های بالاتر را معمولاً با صافی حذف می‌کنند. مثلاً شیشه که تابش زیر ۳۵۰ nm را جذب می‌کند، طیفهای مرتبهٔ بالای همراه با تابش مرتبهٔ یک در اکثر ناحیهٔ مرئی را حذف می‌کند.

### صافیها

شکل ۲۰-۱۱ مشخصات عبور یک *صافی جذبی* نوعی و یک *صافی تداخلی* نوعی را نشان می‌دهد. محور عمودی در این منحنیها درصد تابش در طول‌موج مشخصی است که توسط وسیله عبور داده می‌شود. صافیها معمولاً با طول‌موجی که در آن ماکسیمم عبور روی می‌دهد و با عرض نوار مؤثر خود مشخص می‌شوند. مثلاً، صافیهای تداخلی نشان داده شده در شکل به صورت اینکه ماکسیمم عبوری برابر ٪۶۶ در ۴۵۰ nm و عرض نوار مؤثری برابر حدود ۱۰ nm دارند تشریح می‌شوند.

متداولترین نوع صافی جذبی قطعه‌ای از شیشهٔ رنگی سوارشده در یک نگهدارنده است. صافیهای از این نوع عرض نوار مؤثری برابر ۵۰ تا ۲۵۰ nm دارند و عبور پیک آنها کمتر از صافیهای تداخلی است. صافیهای جذبی به طور قابل ملاحظه‌ای ارزانتر از صافیهای تداخلی‌اند. به طوری که از نام آنها برمی‌آید، صافیهای تداخلی اکثر تابش در یک باریکه را توسط تداخل تخریبی حذف می‌کنند. عرض نوار مؤثر آنها معمولاً ۵ تا ۲۰ nm است.

## ۲۰ ج ـ ۴. آشکارسازهای تابش و ترانسدیوسرها

*آشکارساز* وسیله‌ای است که حضور برخی از پدیده‌های فیزیکی را نشان می‌دهد. آشکارسازهای آشنا عبارت‌اند از فیلم عکاسی برای نشان‌دادن حضور تابش الکترومغناطیسی یا پرتوزای، عقربهٔ ترازو برای آشکارسازی تفاوت جرمها و سطح جیوه در یک دماسنج برای آشکارسازی تغییرات دما. چشم انسان نیز یک آشکارساز است؛ چشم تابش مرئی را به علامت الکتریکی تبدیل می‌کند که از طریق رشته‌های عصبی در عصب نوری به مغز منتقل می‌شود.

*ترانسدیوسر*، نوع خاصی از آشکارساز است که علامتها را مانند شدت نور، pH، جرم و دما به علامتهای *الکتریکی* تبدیل می‌کند که متعاقباً می‌توانند تقویت و دستکاری‌شده و در نهایت به اعدادی متناسب با بزرگی علامت اولیه تبدیل شوند.

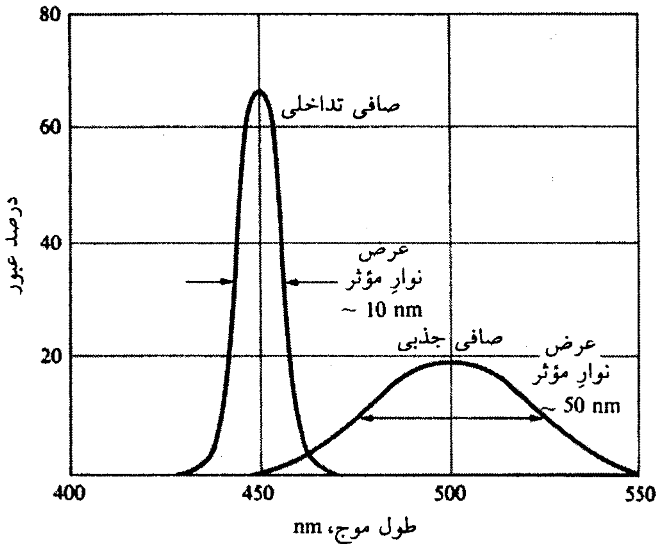
---

**ترانسدیوسر نوعی آشکارساز است که انواع مختلف کمیتهای شیمیایی یا فیزیکی را به ولتاژ، بار، یا جریان الکتریکی تبدیل می‌کند.**

---

### خواص ترانسدیوسرهای تابش

ترانسدیوسر آرمانی برای تابش الکترومغناطیسی به‌سرعت به سطوح پایین انرژی تابشی در گسترهٔ وسیعی از طول‌موج جواب می‌دهد. به‌علاوه، یک علامت الکتریکی تولید می‌کند که به‌سهولت تقویت می‌شود و سطح نوفهٔ نسبتاً پایینی دارد. در نهایت، لازم است که علامت الکتریکی تولیدشده توسط ترانسدیوسر مستقیماً متناسب با توان باریکه، $P$ باشد:




**شکل ۲۰-۱۱.** خروجی از دو نوع صافی

$$G = KP + K' \qquad (۲۰\text{-}۵)$$

که در آن $G$ جواب الکتریکی آشکارساز برحسب واحد جریان، مقاومت، یا پتانسیل است. ثابت تناسب $K$ حساسیت آشکارساز را برحسب جواب الکتریکی بر واحد توان تابش اندازه می‌گیرد. بسیاری از آشکارسازها، حتی هنگامی‌که تابشی روی سطح آنها نیفتد، جریان کوچکی به نام *جریان سیاه* $K'$ جواب می‌دهند. دستگاههای با آشکارساز که جواب جریان سیاه قابل توجهی دارند، معمولاً به مدار جبرانکننده‌ای مجهزند که تفریق یک علامت متناسب با جریان سیاه را ممکن می‌سازد تا $K'$ را به صفر کاهش دهد. لذا در شرایط معمولی می‌توان نوشت

$$\boxed{G = KP} \qquad (۲۰\text{-}۶)$$

---

**جریان سیاه، جریانی است که توسط یک آشکارساز فوتوالکتریکی در غیاب نور تولید می‌شود.**

---

## انواع ترانسدیوسرها

به طوری‌که در جدول ۲۰-۲ نشان داده شده است، با دو نوع کلی ترانسدیوسرها سر و کار داریم: یک نوع آن به فوتون و نوع دیگر به گرما جواب می‌دهد. تمام آشکارسازهای فوتونی، براساس برهم‌کنش تابش با یک سطح واکنش‌پذیر استوارند تا الکترون تولید کنند (فوتونشر) یا الکترونها را به سطوح انرژی ارتقا دهند که بتوانند در آنها الکتریسیته را هدایت کنند (فوتورسانش). تنها

جدول ۲۰ـ۲ آشکارسازها برای طیف‌بینی

| نوع | گسترهٔ طول‌موج |
|---|---|
| **آشکارسازهای فوتونی** | |
| فوتولوله | ۱۵۰ تا ۱۰۰۰ |
| لولهٔ فوتو تکثیرکننده | ۱۵۰ تا ۱۰۰۰ |
| دیود سیلیسیمی | ۳۵۰ تا ۱۱۰۰ |
| فوتو رسانا | ۷۵۰ تا ۳۰۰۰ |
| سلول فوتوولتایی | ۳۸۰ تا ۷۸۰ |
| **آشکارساز گرمایی** | |
| ترموکوپل | ۶۰۰ تا ۲۰۰۰۰ |
| بالومتر | ۶۰۰ تا ۲۰۰۰۰ |
| سلول با هوای فشرده | ۶۰۰ تا ۴۰۰۰۰ |
| سلول تفکافتی الکتریکی | ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ |

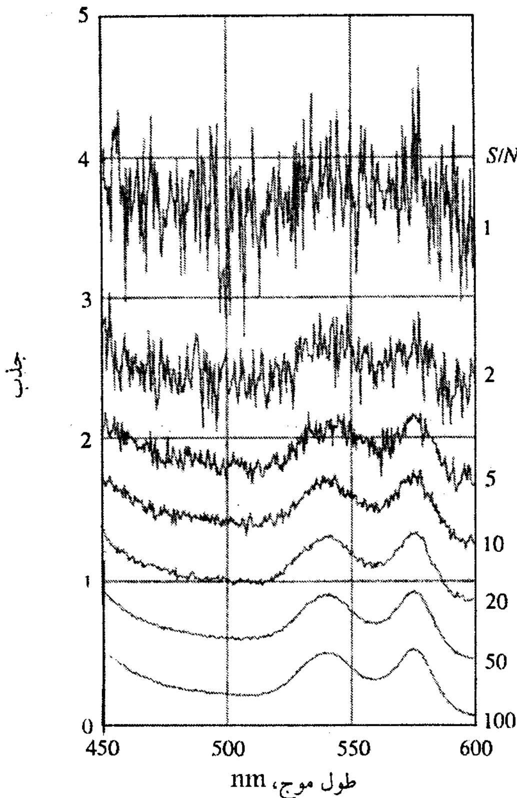
تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز نزدیک انرژی کافی دارد تا بتوانند باعث انجام این فرایندها شود؛ لذا آشکارسازهای فوتونی به طول‌موجهای کوتاهتر از حدود ۲$\mu$m محدود می‌شوند.

**نکتهٔ ۲۰ـ۲**

**علامت، نوفه و نسبت علامت به نوفه**

خروجی یک دستگاه تجزیه‌ای به‌طور تصادفی افت و خیز می‌کند. این افت و خیزها دقت دستگاه را محدود می‌کنند و نتیجهٔ نهایی تعداد زیادی از متغیرهای تصادفی کنترل‌ناپذیر در دستگاه و در سیستم شیمیایی مورد بررسی می‌باشند. یک مثال از چنین متغیری، رسیدن تصادفی فوتونها به فوتوکاتد یک لولهٔ فوتو تکثیرکننده است. اصطلاح نوفه برای توصیف چنین افت و خیزهایی به‌کار می‌رود و هر متغیر کنترل‌ناپذیری یک منبع نوفه است. این اصطلاح از مهندسی سمعی و الکترونیک ناشی می‌شود که نوفه‌های علامت ناخواسته درگوش به صورت ایستا یا نوفه ظاهر می‌شوند. مقدار متوسط خروجی یک وسیلهٔ الکترونیکی را علامت می‌نامند و انحراف استاندارد علامت معیاری از نوفه است.

مشخصهٔ مهم دستگاههای تجزیه‌ای، استریو با دیسک فشرده و بسیاری از انواع دیگر وسایل الکترونیکی، نسبت علامت به نوفه ($S/N$) است. نسبت علامت به نوفه معمولاً به صورت نسبت مقدار متوسط علامت خروجی به انحراف استاندارد آن تعریف می‌شود. رفتار علامت به نوفهٔ یک طیف نورسنج جذبی در طیفهای هموگلوبین نشان داده شده در شکل




**شکل ۲۰ـب.** طیفهای جذبی هموگلوبین با سطوح علامت یکسان ولی مقادیر متفاوت نوفه

۲۰ـب آمده است. طیف در پایین شکل دارای $S/N = ۱۰$ است و می‌توانید به سادگی پیک در در ۵۴۰nm و ۵۸۰nm را انتخاب کنید. همچنان که $S/N$ به حدود دو در طیف دوم از بالای شکل کم می‌شود، پیکها به زحمت قابل رؤیت‌اند. جایی بین $S/N = ۲$ و $S/N = ۱$، پیکها با هم به درون نوفه محو می‌شوند و شناسایی آنها ناممکن است. از آنجا که دستگاههای جدید کامپیوتری شده و به وسیلهٔ مدارهای الکترونیکی پیشرفته کنترل می‌شوند، روشهای مختلفی برای افزایش نسبت علامت به نوفهٔ خروجی دستگاه ابداع شده است. این روشها عبارت‌اند از صاف‌کردن قیاسی، تقویت در قفل، میانگیری ماشین جعبه‌ای، هموارکردن و انتقال فوریه.[1]

1. D. A. Skoog and J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis*, Chapter 4. Philadelphia: Saunders College Publishing. 1992.

**معمولاً خروجی از دستگاههای تجزیه‌ای، در نتیجهٔ عمل تعداد زیادی از متغیرهای کنترل‌ناپذیر، به‌طور تصادفی افت و خیز می‌کند. این افت و خیزها که حساسیت دستگاه را محدود می‌کنند، نوفه نامیده می‌شوند. نامگذاری از مهندسی رادیو مشتق شده است که در آن حضور افت و خیزهای علامت ناخواسته در گوش به‌صورت ایستا یا نوفه ظاهر می‌شود.**

**علل متداول نوفه عبارت‌اند از ارتعاش، پیکاپ از خطوط 60Hz، فرکانس یا افت و خیزهای ولتاژ در مولد نیرو و رسیدن تصادفی فوتونها به آشکارساز.**

معمولاً، تابش زیرقرمز با اندازه‌گیری افزایش دمای یک مادهٔ سیاه قرارگرفته در مسیر باریکه یا با اندازه‌گیری افزایش در رسانندگی الکتریکی یک مادهٔ فوتورساننده هنگام جذب تابش زیرقرمز آشکارسازی می‌شود. از آنجا که تغییرات دمایی حاصل از جذب انرژی زیرقرمز کوچک‌اند، برای جلوگیری از خطاهای بزرگ، کنترل دقیق دمای محیط الزامی است. معمولاً سیستم آشکارساز است که حساسیت و دقت دستگاه زیرقرمز را محدود می‌کند.

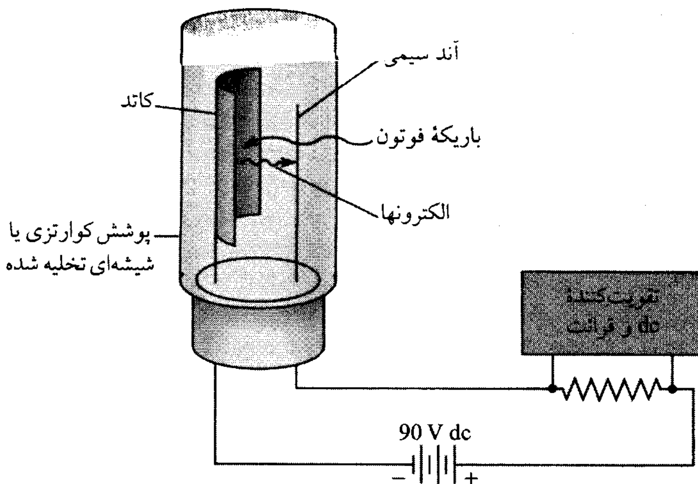
## آشکارساز فوتونی

انواع پرمصرف آشکارسازهای فوتونی عبارت‌اند از: (۱) فوتولوله، (۲) لولهٔ فوتوتکثیرکننده، (۳) فوتودیود سیلیسیمی (۴) سلول فوتوولتایی.

**فوتولوله.** به طوری‌که در شکل ۲۰ـ۱۲ نشان داده شده است، فوتولوله متشکل از یک کاتد نیم‌استوانه‌ای و یک آند سیمی مهر و موم شده در داخل یک پوشش شفاف تخلیه شده است. سطح مقعر کاتد را لایه‌ای از یک مادهٔ فوتو نشرکننده مانند یک فلز قلیایی با یک اکسید فلزی پوشانده است که در اثر تابش‌دهی به نشر الکترون گرایش دارد. هنگامی‌که پتانسیلی بین الکترودها اعمال شود، *فوتوالکترونهای* نشرشده در آند سیمی جاری می‌شوند و جریانی (*فوتوجریانی*) تولید می‌کنند که به‌سهولت تقویت، خوانده یا ثبت می‌شود.

**فوتوالکترونها الکترونهایی هستند که در اثر تابش الکترومغناطیسی از یک سطح فوتو نشرکننده خارج می‌شوند.**

تعداد الکترونهای خارج‌شده از یک سطح فوتو نشرکننده با توان تابش باریکه‌ای که به آن سطح برخورد می‌کند مستقیماً متناسب است. در صورتی‌که پتانسیل اعمال‌شده ۹۰ V باشد، تمام این الکترونها به آند می‌رسند و جریانی تولید می‌کنند که آن نیز با توان تابش متناسب است. فوتولوله اغلب در غیاب تابش، جریان کوچکی تولید می‌کند (معادلهٔ ۲۰ـ۵) که از نشر الکترون القاشدهٔ گرمایی حاصل می‌شود.




**شکل ۲۰-۱۲.** فوتولوله و مدار وابستهٔ به آن. فوتو جریان القاشده توسط تابش باعث می‌شود تا اختلاف پتانسیلی در عرض مقاومت به وجود آید؛ سپس این پتانسیل تقویت می‌شود تا سنجه یا ثبات را براند.

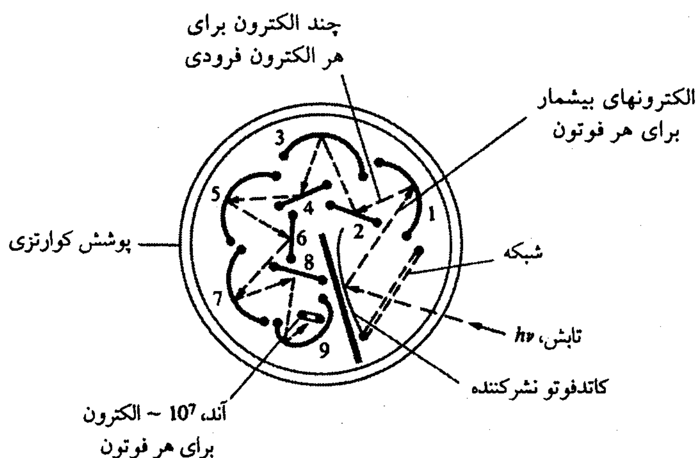
**لولهٔ فوتوتکثیرکننده.** لولهٔ فوتوتکثیرکننده (PMT) که به طور شمایی در شکل ۲۰-۱۳ نشان داده شده است، از نظر ساختمان مشابه فوتولوله است ولی حساسیت آن به مراتب زیادتر است. ترکیب سطح کاتد آن که در اثر قرارگرفتن در معرض تابش الکترون نشر می‌کند، مانند کاتد فوتولوله است. الکترونهای نشرشده در پتانسیلی که ۹۰ V مثبت‌تر از کاتد نگه‌داشته می‌شود، به طرف دی‌نود (دی‌نود ۱ در شکل) شتاب می‌گیرند. هر فوتو الکترون شتابدار که به سطح دی‌نود برخورد می‌کند، چند الکترون اضافی تولید می‌نماید که تمام آنها به طرف دی‌نود ۲ که ۹۰ V مثبت‌تر از دی‌نود ۱ است، شتاب می‌گیرند. مجدداً، تقویت الکترون صورت می‌گیرد. در مدت زمانی‌که این فرایند در هر یک از باقیماندهٔ دی‌نودها تکرار می‌شود، $۱۰^{۶}$ تا $۱۰^{۷}$ الکترون به ازای هر فوتون تولید می‌گردد. این آبشار الکترون در نهایت درآند جمع‌آوری می‌شود. سپس جریان حاصل به طریق الکترونیکی تقویت واندازه‌گیری می‌شود.

---

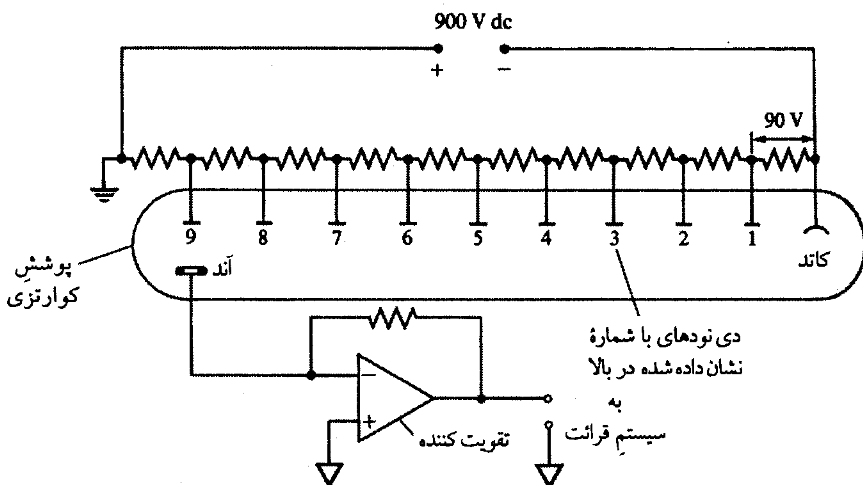
**یکی از مزایای مهم فوتوتکثیرکننده، تقویت درونی خودکار آن است. به ازای هر فوتونی که به فوتو کاتد لولهٔ فوتو تکثیرکننده برخورد می‌کند، $۱۰^{۶}$ تا $۱۰^{۷}$ الکترون به آند می‌رسد.**

**در مورد دستگاههای الکترونیکی جدید، می‌توان رسیدن فوتونهای منفرد را در فوتو کاتد یک PMT آشکارسازی کرد. پتهای جریان تولیدشده هنگام برخورد فوتونها به کاتد شمارش می‌شود و شمارش تجمعی مقیاسی از شدت تابش الکترومغناطیسی است که به PMT برخورد می‌کند. شمارش فوتون هنگامی ترجیح داده می‌شود که شدت نور، یا سرعتی که درآن فوتونها به فوتوکاتد می‌رسند، پایین باشد.**

---




(الف)




(ب)

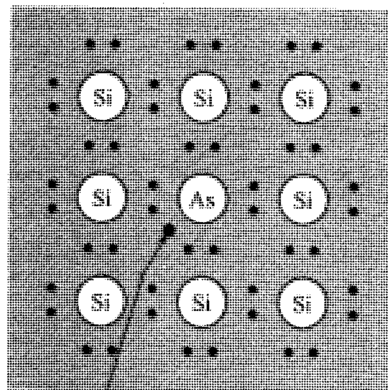
**شکل ۲۰ـ۱۳.** نمودار لولهٔ فوتو تکثیر کننده. (الف) سطح مقطع لوله. (ب) مدار الکتریکی

**فوتودیودهای سیلیسیمی.** سیلیسیم بلوری یک نیم *رساناست*، یعنی مادّه‌ای است که رسانندگی الکتریکی آن کمتر از رسانندگی یک فلز ولی بزرگتر از رسانندگی یک نارسانای الکتریکی است. سیلیسیم یک عنصر درگروه IV است و لذا چهار الکترون والانس دارد. در بلور سیلیسیم، هر الکترون با الکترونهای از چهار اتم سیلیسیم دیگر ترکیب می‌شود تا چهار پیوند کووالانسی تشکیل دهد. در دمای اتاق، در این ساختار، هم‌خوردگی گرمایی کافی صورت

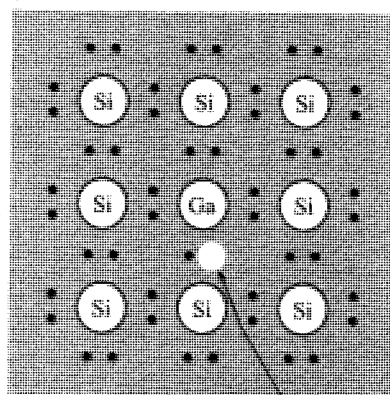
می‌گیرد تا گهگاه الکترونی را از حالت پیوندشدهٔ آن آزاد سازد تا بتواند به طور آزاد در داخل بلور حرکت کند. برانگیختگی گرمایی یک الکترون، ناحیه‌ای با بار مثبت به نام حفره پشت سر باقی می‌گذارد که مانند الکترون نیز متحرک است. مکانیسم حرکت حفره مرحله‌ای است و در آن یک الکترون پیوندشده از اتم سیلیسیم مجاور به درون ناحیهٔ باکمبود الکترون (حفره) می‌پرد و لذا حفرهٔ مثبت دیگری در جای آن به وجود می‌آورد. رسانش در یک نیم‌رسانا شامل حرکت الکترونها و حفره‌ها در جهات عکس است.

رسانندگی سیلیسیم را می‌توان با دوپه‌کردن، فرایندی که توسط آن مقدار کم کنترل‌شده‌ای (تقریباً ۱ ppm) از عناصر گروه V یا گروه III به طور همگن در درون بلور سیلیسیم توزیع می‌شود، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش داد. مثلاً، هنگامی‌که بلوری با یک عنصر گروه V مانند آرسنیک دوپه می‌شود، چهار الکترون از پنج الکترون والانس دوپه‌کننده با چهار اتم سیلیسیم پیوندهای کووالانسی تشکیل می‌دهند و یک الکترون آزاد باقی می‌ماند تا به طوری که در شکل ۲۰-۱۴ نشان داده شده است، در رسانندگی بلور شرکت کند. در مقابل، هنگامی‌که سیلیسیم با عنصری از گروه III مانند گالیم که سه الکترون والانس دارد دوپه شود، اضافی حفره به وجود می‌آید که آن نیز رسانندگی را زیاد می‌کند (شکل ۲۰-۱۵ را ببینید). نیم‌رسانای حاوی الکترونهای پیوندنشده (بارهای منفی) را نیم‌رسانای نوع ـ $n$ و نیم‌رسانای حاوی اضافی حفره (بارهای مثبت) را نوع ـ $p$ می‌نامند. در نیم‌رسانای نوع ـ $n$، *الکترونها حامل اصلی‌اند*؛ در نوع ـ $p$، حامل عمده حفره است.

تکنولوژی سیلیسیم موجود ساخت یک *اتصال pn* یا یک دیود $pn$ را ممکن می‌سازد که در یک جهت رساناست و در جهت دیگر نیست. شکل ۲۰-۱۶ الف نمودار شمایی یک دیود




**شکل ۲۰-۱۴.** نمودار دوبعدی سیلیسیم نوع ـ $n$ که «اتم ناخالصی» را نشان می‌دهد.




**شکل ۲۰ـ۱۵.** نمودار دوبعدی سیلیسیم نوع ـ$p$که اتم «ناخالصی» را نشان می‌دهد.

سیلیسیمی است. اتصال $pn$به صورت خط بریده در وسط بلور نشان داده شده است. سیمهای الکتریکی به دو انتهای وسیله متصل شده‌اند. شکل ۲۰ـ۱۶ ب اتصال را در مُد رسانش خود نشان می‌دهد که در آن پایانهٔ مثبت یک منبع dc به ناحیهٔ $p$و پایانهٔ منفی به ناحیهٔ $n$متصل شده است (گفته می‌شود که دیود در این شرایط بایاس مستقیم. الکترونهای اضافی در ناحیهٔ $n$ و حفره‌های مثبت در ناحیهٔ $p$به طرف اتصال حرکت می‌کنند، جایی که ترکیب‌شده و یکدیگر را نابود می‌سازند. پایانهٔ منفی منبع، الکترونهای جدیدی را به ناحیهٔ $n$تزریق می‌کند که می‌توانند فرایند رسانش را ادامه دهند. پایانهٔ مثبت الکترونها را در ناحیهٔ $p$استخراج می‌کند و لذا حفره‌های جدیدی به وجود می‌آورد که آزادند تا به طرف اتصال $pn$مهاجرت کنند.

---

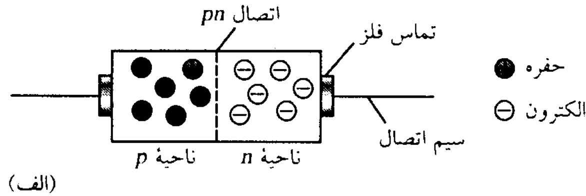
**در الکترونیک، bias یک ولتاژ dc است که به‌طور سری با یک عنصر مدار وارد می‌شود.**

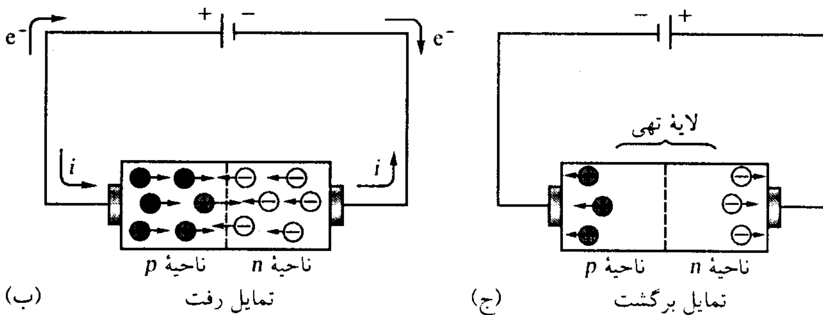
**وسیله‌ای که در آن جریان الکتریکی در یک جهت ساده‌تر از جهت دیگر عبور کند، *یکسوساز* نامیده می‌شود. یکسوسازها برای تبدیل جریان متناوب به جریان مستقیم به‌کار می‌روند.**

**فوتودیود سیلیسیمی یک دیود سیلیسیمی بایاس معکوس است که برای اندازه‌گیری توان تابش به‌کار می‌رود.**

---

شکل ۲۰ـ۱۶ ج رفتار دیود سیلیسیمی را در *بایاس معکوس* نشان می‌دهد. در اینجا،




**شکل ۲۰-۱۶.** (الف) نمودار دیود سیلیسیمی؛ (ب) جریان الکتریسیته تحت بایاس مستقیم؛ (ج) تشکیل لایهٔ تهی که از جریان الکتریسیته تحت بایاس معکوس جلوگیری می‌کند.

حاملهای عمده از اتصال دور می‌شوند و یک لایهٔ تهی نارسانا باقی می‌گذارند. رسانش تحت بایاس معکوس تنها حدود $10^{-6}$ تا $10^{-8}$ رسانش تحت تمایل رفت است؛ لذا دیود سیلیسیمی جریان را در یک جهت عبور می‌دهد و در جهت دیگر عبور نمی‌دهد.

دیود سیلیسیمی با بایاس معکوس می‌تواند به عنوان آشکارساز تابش به‌کار رود، زیرا فوتونهای فرابنفش و مرئی به اندازهٔ کافی انرژی دارند تا هنگام برخورد با لایهٔ تهی یک اتصال *pn*، الکترونها و حفره‌های اضافی به وجود آورند. افزایش حاصل در رسانندگی به‌سهولت اندازه‌گیری می‌شود و مستقیماً با توان تابش متناسب است. حساسیت یک آشکارساز دیود سیلیسیمی بیشتر از حساسیت یک فوتولولهٔ خلأ ساده و کمتر از حساسیت یک لولهٔ فوتو تکثیرکننده است.

**آشکارسازهای با آرایهٔ دیودی.** فوتودیودهای سیلیسیمی اخیراً اهمیت قابل توجهی پیدا کرده‌اند، زیرا ۱۰۰۰ یا بیش از این تعداد را می‌توان کنار هم روی یک تراشهٔ سیلیسیمی کوچک تک ساخت (پهنای دیودهای منفرد حدود ۰٫۰۲ mm است). چنانچه یک یا چند عدد از این *آشکارسازهای با آرایهٔ دیودی* در طول صفحهٔ کانونی یک تکفامساز قرار داده شود، تمام طول‌موجها می‌تواند به طور پیوسته کنترل گردد و لذا طیف‌بینی با سرعت بالا ممکن می‌شود.

دستگاههای چندکانالی مبتنی بر آرایه‌های دیودی در بخش ۲۲ الف ـ ۱ بحث و در صفحهٔ رنگی ۱۹ نشان داده شده است.

**سلولهای فوتوولتایی.** سلول فوتوولتایی (یا فوتوسلول) که ساده‌ترین ترانسدیوسر تابشی است، متشکل از یک الکترود آهنی یا مسی مسطح است که روی آن لایه‌ای از یک مادهٔ نیم‌رسانا مانند سلنیم یا مس (I) اکسید رسوب داده شده است. سطح خارجی نیم‌رسانا با فیلم شفاف و نازکی از طلا، نقره، یا سرب پوشیده شده است که به‌عنوان الکترود دوم یا جمع‌کننده عمل می‌کند. هنگامی‌که تابش روی سطح نیم‌رسانا جذب شود، الکترونها و حفره‌ها تشکیل می‌شوند که در جهات عکس مهاجرت می‌کنند و لذا جریانی به وجود می‌آید. در صورتی‌که دو الکترود از طریق یک مدار خارجی با مقاومت پایین متصل شوند، جریان تولیدشده مستقیماً متناسب با توان باریکه فرودی است. جریان به اندازهٔ کافی بزرگ است (۱۰ تا $100\,\mu A$) تا بتواند با یک آمپرسنج ساده بدون تقویت اندازه‌گیری شود.

ماکسیمم حساسیت سلول فوتوولتایی نوعی در حدود ۵۵۰ nm است و جواب در ۳۵۰ و ۷۵۰ nm تا حدود ٪۱۰ ماکسیمم تنزل می‌کند. فوتوسلول آشکارسازی زمخت و ارزان برای تابش مرئی است که به منبع توان خارجی نیازی ندارد. مع‌ذالک، حساسیت آن به اندازهٔ حساسیت آشکارسازهای دیگر نیست و زود فرسوده می‌شود؛ این امر باعث می‌شود تا خروجی جریان با نوردهی پیوسته به‌تدریج کاهش یابد. علی‌رغم این معایب، سلولهای فوتوولتایی برای دستگاههای صافی‌دار ارزان قیمت دستی ساده مفیدند.

## آشکارسازهای گرمایی

آشکارسازهای فوتونی بحث‌شده در بخش قبلی را نمی‌توان برای اندازه‌گیری تابش زیرقرمز به‌کار برد، زیرا فوتونهای با این فرکانس انرژی کافی ندارند تا باعث فوتو نشر الکترونها شوند؛ در نتیجه، آشکارسازیهای گرمایی را باید به‌کار برد. متأسفانه، مشخصات عملکرد آشکارسازهای گرمایی به طور قطع پایینتر از عملکرد فوتو لوله‌ها، لوله‌های فوتو تکثیرکننده، دیودهای سیلیسیمی یا سلولهای فوتوولتایی است.

آشکارساز گرمایی متشکل است از یک سطح سیاه‌شدهٔ کوچک که تابش زیرقرمز را جذب می‌کند و در نتیجه دمای آن افزایش می‌یابد. افزایش دما به علامت الکتریکی تبدیل و پس از تقویت اندازه‌گیری می‌شود. در بهترین شرایط، تغییرات درگیر بسیار کوچک‌اند و به چند هزارم درجهٔ سلسیوس بالغ می‌شوند. مشکل اندازه‌گیری توسط تابش محیط اطراف زیاد می‌شود که همیشه منبع بالقوهٔ خطاست. برای به حداقل رساندن این تابش زمینه‌ای، یا نوفه، آشکارسازهای گرمایی را در یک محفظهٔ خلأ قرار می‌دهند و به‌دقت از محیط اطراف محافظت می‌کنند. برای کاهش بیشتر آثار این نوفهٔ گرمایی، باریکهٔ از منبع توسط صفحهٔ گردانی که بین منبع و آشکارساز

قرار گرفته است بریده می‌شود. بریدن باریکه‌ای تولید می‌کند که به طور منظم از شدت صفر تا ماکسیممی افت و خیز می‌کند. ترانسدیوسر این علامت تابش دوره‌ای را به یک جریان الکتریکی متناوب تبدیل می‌کند که می‌تواند تقویت و از علامت dc حاصل از تابش زمینه‌ای جدا شود. علی‌رغم تمام این اقدامات، دقت اندازه‌گیریهای زیرقرمز به‌مراتب کمتر از دقت اندازه‌گیریهای تابش فرابنفش و مرئی است. به طوری‌که در شکل ۲۰-۲ نشان داده شده است، چهار نوع آشکارسازی گرمایی برای طیف‌بینی زیرقرمز به‌کار می‌رود.

### پردازش علامت و قرائتها

پردازشگر علامت معمولاً یک وسیلهٔ الکترونیکی است که علامت الکتریکی حاصل از آشکارساز را تقویت می‌کند؛ علاوه بر این، پردازشگر می‌تواند علامت حاصل از dc را به ac (یا برعکس) تبدیل کند، فاز علامت را تغییر دهد و برای حذف اجزای ناخواسته آن‌را صاف کند. از پردازشگر علامت همچنین ممکن است خواسته شود تا یک سری عملیات ریاضی مانند مشتقگیری، انتگرالگیری یا تبدیل به لگاریتم را روی علامت انجام دهد.

چند نوع وسایل قرائت در دستگاههای جدید یافت می‌شود. سنجه‌های رقمی، مقیاسهای پتانسیل‌سنجها، ثباتها، لوله‌های پرتو کاتدی و نظاره‌گرهای ریزرایانه‌ای مثالهای نوعی‌اند.

## ۲۰ ج ـ ۵. ظروف نمونه

ظروف نمونه که معمولاً *سلول* یا کووت نامیده می‌شوند، باید پنجره‌هایی ساخته‌شده از ماده‌ای داشته باشند که در ناحیهٔ طیفی مورد نظر شفاف باشد. لذا، به طوری‌که در شکل ۲۰-۵ نشان داده

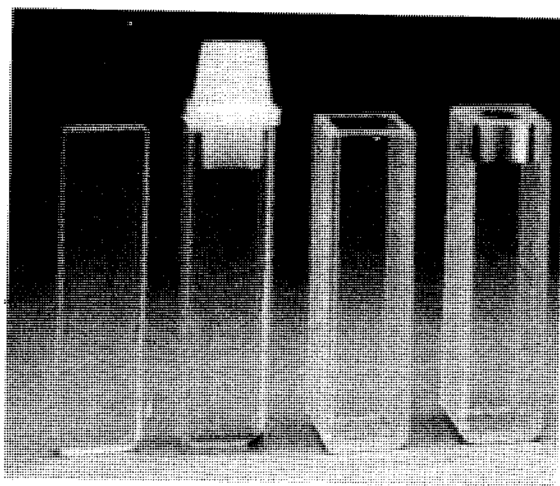
---

**از لمس‌کردن یا خراشیدن پنجره‌های کووت دوری جویید.**

---

شده است، کوارتز یا سیلیس ذوب‌شده برای ناحیهٔ فرابنفش (زیر ۳۵۰ nm) لازم است و می‌تواند در ناحیهٔ مرئی و تا حدود ۳۰۰۰ nm در زیرقرمز به‌کار رود. به علت قیمت پایین، معمولاً شیشه سیلیکاتی برای ناحیهٔ بین ۳۷۵ و ۲۰۰۰ nm به‌کار می‌رود. ظروف پلاستیکی نیز در ناحیهٔ مرئی کاربرد پیدا کرده‌اند. متداولترین مادهٔ پنجره برای مطالعات زیرقرمز، سدیم کلرید بلوری است.

بهترین سلولها پنجره‌هایی دارند که بر جهت باریکه عمودند تا اتلافهای بازتابش را به حداقل برسانند. متداولترین طول سلول برای مطالعات در ناحیهٔ فرابنفش و مرئی ۱ cm است؛ سلولهای مدرج و جفت و جورشده با این اندازه از چند منابع تجارتی در دسترس است. سایر طول مسیرها از کمتر از ۰٫۱ cm تا ۱۰ cm را می‌توان خریداری کرد. فضاگیرهای شفاف برای



**شکل ۲۰ـ۱۷.** مثالهای نوعی از سلولهای فراهم تجارتی

کوتاه‌کردن طول مسیر از ۱ cm به ۰٫۱ cm نیز فراهم است. تعدادی سلول نوعی در شکل ۲۰ـ۱۷ نشان داده شده است.

به دلایل اقتصادی، گاهی با سلولهای استوانه‌ای سر و کار داریم. به‌ویژه باید دقت زیادی به‌عمل آید تا موقعیت چنین سلولهایی نسبت به باریکه تکرار شود؛ در غیر این صورت، تغییرات در طول مسیر و اتلاف بازتابش در سطوح خمیده می‌تواند باعث خطای قابل توجهی شود.

کیفیت داده‌های طیف‌بینی به طور بحرانی به روش استفاده از سلولهای جفت و جورشده و نگهداری آنها بستگی دارد. آثار انگشت، چربی یا سایر رسوبات روی دیواره‌ها به طور قابل ملاحظه‌ای مشخصات عبور سلول را تغییر می‌دهد. لذا، تمیزکردن کامل قبل و بعد از استفاده ضروری است و باید دقت شود تا بعد از تمیزکردن سلولها لمس نشوند. سلولهای جفت و جورشده را هرگز با گرمادادن در آون یا روی شعله خشک نکنید، زیرا ممکن است باعث تخریب فیزیکی یا تغییری در طول مسیر شود. سلولهای جفت و جورشده را باید به طور منظم با یک محلول جاذب در برابر یکدیگر درجه‌بندی کرد.

## ۲۰ د. سؤالات و مسائل

۲۰ـ۱. تفاوت بین موارد زیر را شرح دهید و هر امتیاز خاصی را که یکی نسبت به دیگری دارد ذکر کنید.

(الف) صافی و تکفامساز به عنوان طول‌موج گزین

*(ب) سلول فوتوولتایی و فوتولوله به عنوان آشکارساز برای تابش الکترومغناطیسی
(ج) فوتو لوله و لولهٔ فوتوتکثیرکننده
*(د) آشکارساز فوتونی و گرمایی
۲۰ـ۲. اصطلاح عرض *نوار* مؤثر صافی را تعریف کنید.
*۲۰ـ۳. چرا لوله‌های فوتو تکثیرکننده برای آشکارسازی تابش زیرقرمز نامناسب‌اند؟
۲۰ـ۴. چرا تجزیه‌های کمّی و کیفی اغلب به پهنای شکاف تکفامساز متفاوتی نیاز دارند؟
*۲۰ـ۵. چرا گاهی ید را به لامپ تنگستن اضافه می‌کنند؟
۲۰ـ۶. فرکانس موارد زیر را به هرتز محاسبه کنید.
*(الف) باریکه‌ای از پرتو ایکس با طول‌موج ۲٫۶۵ Å
(ب) خط نشر برای مس در ۲۱۱٫۰ nm
*(ج) خط در ۶۹۴٫۳ nm تولیدشده توسط لیزر یاقوتی
(د) خروجی لیزر $CO_2$ در ۱۰٫۶ μm
*(هـ) پیک جذبی زیرقرمز در ۱۹٫۶ μm
(و) باریکهٔ ریز موج در ۱٫۸۶ cm
۲۰ـ۷. طول‌موجهای موارد زیر را به سانتیمتر محاسبه کنید.
*(الف) برج فرودگاه با فرستندهٔ ۱۱۸٫۶ مگاهرتزی
(ب) VOR (اداره هواشناسی) با فرستندهٔ ۱۱۴٫۱۰ کیلوهرتزی
*(ج) علامت NMR در ۱۰۵ MHz
(د) پیک جذبی زیرقرمز با عدد موجی ۱۲۱۰ $cm^{-1}$
۲۰ـ۸. یک طیف نورسنج زیرقرمز سادهٔ نوعی گسترهٔ طول‌موج از ۳ تا ۱۵ μm را می‌پوشاند. گسترهٔ آن را بر حسب (الف) عدد موجی و (ب) هرتز بیان کنید.
*۲۰ـ۹. یک دستگاه فرابنفش / مرئی / IR نزدیک گسترهٔ طول‌موجی از ۱۸۵ تا ۳۰۰۰ nm دارد. گسترهٔ عدد موجی و فرکانس آن چیست؟
۲۰ـ۱۰. فرکانس برحسب هرتز و انرژی برحسب ژول فوتون پرتو ایکس با طول‌موج ۲٫۷۰ Å را محاسبه کنید.
*۲۰ـ۱۱. طول‌موج برحسب cm و انرژی برحسب ژول مربوط به علامت در ۲۲۰ mHz را محاسبه کنید.
۲۰ـ۱۲. طول‌موج موارد زیر را محاسبه کنید.
*(الف) خط سدیم در ۵۸۹ nm در یک محلول آبی با ضریب شکست ۱٫۳۵

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

(ب) خروجی یک لیزر یاقوتی در ۶۹۴٫۳ nm هنگامی‌که از درون قطعه‌ای از کوارتز با ضریب شکست ۱٫۵۵ عبور کند.

۱۳-۲۰. سرعت، فرکانس و طول‌موج خط نشر پتاسیم در ۴۰۴٫۵ nm را هنگامی‌که نور از این منبع از درون یک سلول نوری با ضریب شکست $\eta_D$ برابر ۱٫۴۳ عبور می‌کند، محاسبه کنید.

## مراجع


1. E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed., Part I, Vol. 7. Chapters 1-3. P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff. Eds. New York: Wiley, 1981; J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch. *Analytical Spectroscopy*. Englewood Cliffs. NJ: Prentice-Hall, 1988; J. E. Crooks, *The Spectrum in Chemistry*. New York: Academic Press, 1978.

2. C. N. Banwell, *Fundamentals of Molecular Spectroscopy,* 3rd ed., p. 7. New York: McGraw-Hill, 1983.

# ۲۱

# نظریهٔ طیف‌بینی جذب مولکولی

هر آنالیت مولکولی قادر است طول‌موجهای مشخصهٔ خاصی از تابش الکترومغناطیسی را جذب کند. در این فرایند، انرژی تابش به طور موقت به مولکول منتقل می‌شود و در نتیجه، شدت تابش کاهش می‌یابد. هنگامی‌که جذب صورت می‌گیرد، می‌گویند تابش تضعیف می‌شود. در این فصل، ابتدا رابطهٔ بین درجهٔ تضعیف تابش و غلظت آنالیت جاذب را بحث می‌کنیم. سپس مکانیسمهایی راکه توسط آنها انواع مختلف گونه‌های مولکولی تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز را جذب می‌کنند، بررسی می‌کنیم.

---

**در طیف‌بینی، تضعیف، یعنی کاهش انرژی در واحد سطح یک باریکهٔ تابش.**

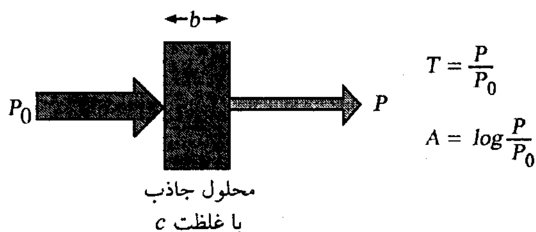
---

## ۲۱ الف . اصطلاحات مورد استفاده در طیف‌بینی جذبی

اصطلاحات و نمادهای متداول به‌کار رفته در طیف‌بینی جذبی در جدول ۲۱ـ۱ آمده است. این نامگذاری توسط انجمن امریکایی برای آزمایش مواد و همچنین توسط انجمن شیمی امریکا پیشنهاد شده است. ستون سوم شامل نمادهای دیگری است که در نوشتارهای علمی گذشته دیده می‌شود. از آنجاکه برای پرهیز از ابهام به یک نامگذاری استاندارد نیاز است، توصیه می‌کنیم که اصطلاحات و نمادهای پیشنهاد شده را بیاموزید و به‌کار برید و از اصطلاحات قدیمیتر دوری جویید.

### ۲۱ الف ـ ۱. عبور

شکل ۲۱ـ۱ تضعیف باریکهٔ موازی شده‌ای از تابش تکفام را قبل و بعد از اینکه از درون لایه‌ای از محلول با ضخامت $b$ cm و غلظت $c$ ازگونهٔ جذب عبور کرد، نشان می‌دهد. در نتیجهٔ برهم‌کنش




**شکل ۲۱ـ۱.** تضعیف باریکهٔ تابش توسط محلول جاذب

**جدول ۲۱ـ۱ اصطلاحات و نمادهای مهم به‌کار رفته در اندازه‌گیری جذب**

| اصطلاح و نماد* | تعریف | نام و نماد دیگر |
|---|---|---|
| توان تابش، $P$، $P_\circ$ | انرژی تابش (برحسب ارگ) که روی سطح $1\ cm^2$ از آشکار ساز در ثانیه می‌افتد | شدت تابش $I$، $I_\circ$ |
| جذب $A$ | $\log P_\circ / P$ | چگالی نوری $D$ ؛ خاموشی $E$ |
| عبور $T$ | $P / P_\circ$ | عبور $T$ |
| طول مسیر تابش $b$** | -- | $l$، $d$ |
| ضریب جذب $a$** | $A / bc$ | ضریب خاموشی $k$ |
| ضریب جذب مولی $E$*** | $A / bc$ | ضریب خاموشی مولی |

* نامگذاری توسط انجمن شیمی امریکا پیشنهاد شده است [۱].

** $c$ ممکن است برحسب g/L یا آحاد غلظت مشخص دیگر بیان شود؛ $b$ ممکن است برحسب cm یا برحسب آحاد دیگر طول بیان شود.

*** $c$ برحسب mol/L و $b$ برحسب cm بیان می‌شود.

بین فوتونها و ذرات جاذب، توان تابش از $P_\circ$ به $P$ کاهش می‌یابد. عبور $T$ محلول به صورت کسری از تابش فرودی که توسط محلول عبور داده شده است تعریف می‌شود:

$$T = \frac{P}{P_\circ} \tag{۲۱-۱}$$

عبور اغلب به صورت درصد بیان می‌شود.

$$\text{درصد عبور} = T\% = \frac{P}{P_\circ} \times 100\%$$

## ۲۱ الف ـ ۲. جذب

جذب یک مولکول با معادلهٔ زیر تعریف می‌شود

$$A = -\log_{10} T = \log \frac{P_\circ}{P} \qquad (۲\text{ـ}۲۱)$$

توجه کنید که جذب یک محلول با کاهش عبور آن افزایش می‌یابد.

## ۲۱ الف ـ ۳. عبور و جذب تجربی

معمولاً عبور و جذب را به صورتی‌که با معادلات ۲۱ـ۱ و ۲۱ـ۲ تعریف شده‌اند نمی‌توان در آزمایشگاه اندازه‌گیری کرد، زیرا محلول مورد مطالعه باید در نوعی ظرف نگهداری شود. برهم‌کنش بین تابش و دیواره‌های ظرف اجتناب‌ناپذیر است و به اتلافهایی در هر سطح مشترک در نتیجهٔ بازتابش و احتمالاً جذب منجر می‌شود (شکل ۲۱ـ۳ را ببینید). اتلافهای بازتابش قابل توجه‌اند. مثلاً، می‌توان نشان داد که حدود ۸٫۵٪ یک باریکه از نور زرد هنگام عبور آن از درون یک سلول شیشه‌ای حاوی آب در شکل ۲۱ـ۳ نشان داده شده است، توسط بازتابش تلف می‌شود. علاوه بر چنین اتلافهایی، پراکندگی توسط مولکولهای بزرگ یا ناهمگنیهای در حلال ممکن است باعث تضعیف باریکه هنگام عبور آن از محلول شود.

برای جبران این آثار، توان باریکهٔ عبور داده شده از درون یک سلول حاوی محلول آنالیت با توان باریکه‌ای که از درون یک سلول یکسان حاوی تنها حلال برای نمونه عبور می‌کند، مقایسه می‌شود. لذا جذب تجربی که تقریباً نزدیک به جذب واقعی محلول است به‌دست می‌آید. یعنی

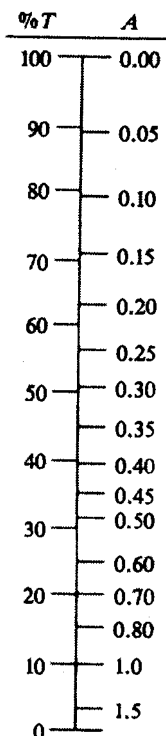
$$A = \log P_\circ/P \cong \log P_{\text{حلال}}/P_{\text{محلول}} \qquad (۳\text{ـ}۲۱)$$

اصطلاحات $P_\circ$ و $P$ که از این به بعد به‌کار می‌روند، به‌ترتیب به توان تابش بعد از عبور آن از درون سلولهای حاوی حلال و آنالیت اشاره دارند.

## ۲۱ ب. قانون بیر

طبق قانون بیر، جذب به غلظت گونهٔ جاذب، $c$، و طول مسیر، $b$، تابش در محیط جاذب به طور خطی وابسته است. یعنی،

$$A = \log P_\circ/P = abc \qquad (۴\text{ـ}۲۱)$$




**شکل ۲۱ـ۲.** قرائت طیف نورسنج. مقیاس قرائت روی برخی طیف نورسنجها نسبت به درصد عبور خطی است، لذا مقیاس جذب باید لگاریتمی باشد.

که در آن $a$ را ثابت تناسب است و ضریب جذب نامیده می‌شود. از آنجاکه جذب کمیتی بی‌بعد است، ضریب جذب باید آحادی داشته باشد که آحاد $b$ و $c$ حذف کند.*

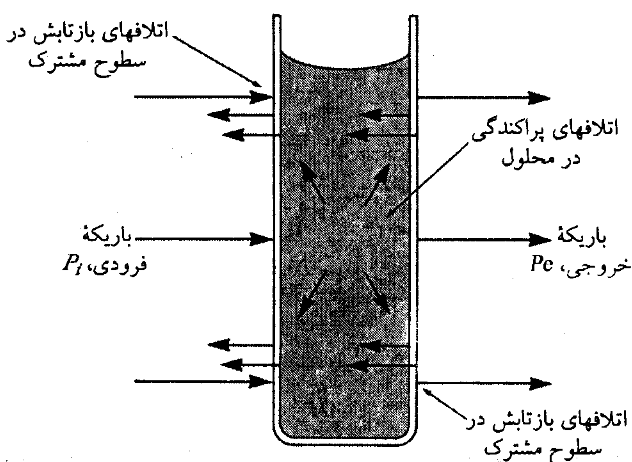
چنانچه غلظت در معادلهٔ ۲۱ـ۴ برحسب مول در لیتر و $b$ برحسب سانتیمتر بیان شود، ثابت تناسب را ضریب جذبی *مولی* می‌نامند و به آن نماد ویژهٔ $\varepsilon$ را می‌دهند. لذا

$$\boxed{A = \varepsilon bc} \qquad (۲۱\text{ـ}۵)$$

که در آن $\varepsilon$ واحد $\mathrm{L\ cm^{-1}\ mol^{-1}}$ را دارد.

---

* برای به دست‌آوردن قانون بیر مرجع ۲ را ببینید.




**شکل ۲۱ـ۳.** اتلافهای بازتابش و پراکندگی

---

**ضریب جذب مولی یک گونه در پیک جذب اغلب برای مشخص‌ساختن گونه‌ها به‌کار می‌رود. ضریب جذب مولی در پیک برای بسیاری از ترکیبات آلی در گسترهٔ ۱۰ یا کمتر تا ۱۰۰۰۰ یا بیشتر قرار دارد. برخی از کمپلکسهای فلزات واسطه ضریب جذبی مولی ۱۰۰۰۰ تا ۵۰۰۰۰ دارند. ضریب جذب مولی بالا برای تجزیه‌های کمّی مطلوب است، زیرا به حساسیت تجزیه‌ای بیشتری منجر می‌شود.**

---

**مثال ۲۱ـ۱**

محلول $۷٫۵۰ \times ۱۰^{-۵}$ M پتاسیم پرمنگنات هنگامی‌که در یک سلول ۱٫۰۵ سانتیمتری در طول‌موج ۵۲۵ nm اندازه‌گیری شود، عبوری برابر ٪۳۶٫۴ دارد. محاسبه کنید (۱) جذب این محلول را و (۲) ضریب جذب مولی $KMnO_4$ را.

(الف) $$A = -\log T = -\log ۰٫۳۶۴ = -(-۰٫۴۳۸۹) = ۰٫۴۳۹$$

(ب) نوآرایی معادلهٔ ۲۱ـ۵ می‌دهد

$$\varepsilon = A/bc = ۰٫۴۳۸۹/(۱٫۰۵\,\text{cm} \times ۷٫۵۰ \times ۱۰^{-۵}\,\text{mol/L}) = ۵٫۵۷ \times ۱۰^{۳}\,\text{cm}^{-۱}\,\text{mol}^{-۱}\,\text{L}$$

## ۲۱ ب ـ ۱. کاربرد قانون بیر در مخلوطها

قانون بیر در محلولهای حاوی بیش از یک نوع جسم جامد نیز اعمال‌پذیر است. در صورتی‌که هیچ برهم‌کنشی بین‌گونه‌های مختلف رخ ندهد، جذب کل برای سیستم چندجزئی برابر مجموع جذبهای منفرد است:

$$A_{کل} = A_1 + A_2 + ... + A_n = \varepsilon_1 bc_1 + \varepsilon_2 bc_2 + ... + \varepsilon_n bc_n \quad (۲۱-۶)$$

که در آن زیرنویسها به اجزای سازندهٔ جاذب ۱، ۲، ... و $n$ اشاره دارد.

## ۲۱ ب ـ ۲. محدودیتهای کاربرد قانون بیر

رابطهٔ خطی بین جذب و طول مسیر در یک غلظت ثابت، رابطه‌ای کلی است که برای آن استثنایی وجود ندارد. از طرف دیگر، انحراف از نسبت مستقیم بین جذب و غلظت (هنگامی‌که $b$ ثابت است) اغلب مشاهده می‌شود. برخی از این انحرافات اساسی‌اند و محدودیتهای واقعی در کاربرد قانون به وجود می‌آورند. برخی دیگر در نتیجهٔ روشی که در آن اندازه‌گیریهای جذب انجام می‌شود (*انحرافات دستگاهی*) یا در نتیجهٔ تغییرات شیمیایی مربوط به تغییرات غلظت (*انحرافات شیمیایی*) به وجود می‌آیند.

### محدودیتهای واقعی قانون بیر

قانون بیر در تشریح رفتار جذبی تنها محلولهای رقیق موفق است و لذا از این نظر یک *قانون حدّ است*. در غلظتهای بالاتر (معمولاً M ۰٫۰۱<)، فواصل متوسط بین یونها و یا مولکولهای گونه‌های جاذب تا نقطه‌ای کاهش می‌یابد که در آن هر ذره بر توزیع بار همسایه‌های خود تأثیر می‌گذارد. این برهم‌کنش می‌تواند توانایی آنها را در جذب طول‌موج معینی از تابش تغییر دهد. از آنجا که میزان برهم‌کنش به غلظت بستگی دارد، وقوع این پدیده باعث انحرافاتی از رابطهٔ خطی بین جذب و غلظت می‌شود. تأثیر مشابهی گهگاه در محلولهای رقیق جاذبهایی مشاهده می‌شود که حاوی غلظتهای بالایی از گونه‌های دیگر، به‌ویژه الکترولیتها می‌باشند. نزدیکی زیاد یونها به جاذب، ضریب جذب مولی دومی را در اثر برهم‌کنشهای الکتروستاتیکی تغییر می‌دهد که به انحراف از قانون بیر منجر می‌شود.

---

**انحرافات واقعی از قانون بیر تنها در محلولهای نسبتاً غلیظ آنالیت یا در محلولهای غلیظ الکترولیتها مشاهده می‌شود.**

---

### انحرافات شیمیایی

انحراف از قانون بیر هنگامی ظاهر می‌شود که گونهٔ جاذب متحمل تجمع، تفکیک یا واکنش با حلال شود و محصولاتی به دست دهد که جذب متفاوتی با آنالیت داشته باشند. به طوری که در مثال ۲۱-۲ نشان داده شده است، میزان چنین انحرافاتی را می‌توان از ضرایب جذب مولی گونه‌های جاذب و ثابتهای تعادل برای تعادلهای دیگر درگیر پیش‌بینی کرد.

---

**انحرافات شیمیایی از قانون بیر هنگامی مشاهده می‌شود که گونهٔ جاذب در تعادلی وابسته به غلظت مانند واکنش تفکیک یا تجمع شرکت کند.**

---

### مثال ۲۱-۲

محلولهای حاوی غلظتهای متفاوتی از شناساگر اسیدی HIn ($K_a = ۱٫۴۲ \times ۱۰^{-۵}$) در ۰٫۱ M HCl و ۰٫۱ M NaOH تهیه شد. در هر دو محیط، رابطه‌ای خطی بین جذب و غلظت در ۴۳۰ nm و ۵۷۰ nm مشاهده شد. با توجه به بزرگی ثابت تفکیک اسید، آشکار است که برای تمام اهداف عملی، شناساگر در HCl به طور کامل به شکل تفکیک‌نشدهٔ (HIn) و در NaOH به طور کامل به شکل تفکیک‌شدهٔ $In^-$ حضور دارد. ضرایب جذب مولی در دو طول‌موج به صورت زیر است.

| | $\varepsilon_{۴۳۰}$ | $\varepsilon_{۵۷۰}$ |
|---|---|---|
| HIn(محلول HCl) | $۶٫۳۰ \times ۱۰^{۲}$ | $۷٫۱۲ \times ۱۰^{۳}$ |
| $In^-$(محلول NaOH) | $۲٫۰۶ \times ۱۰^{۴}$ | $۹٫۶۰ \times ۱۰^{۲}$ |

داده‌های جذب (سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری) در دو طول‌موج برای محلولهای بافری‌نشده با غلظت شناساگر در گسترهٔ از $۲ \times ۱۰^{-۵}$ تا $۱۶ \times ۱۰^{-۵}$ M را به دست آورید. داده‌ها را رسم کنید.

ابتدا غلظت HIn و $In^-$ را در محلول بافری‌نشده $۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ M شناساگر محاسبه می‌کنیم. با توجه به معادلهٔ واکنش تفکیک واضح است که

$$[H^+] = [In^-]$$

به‌علاوه

$$[In^-] + [HIn] = ۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۵} \text{ M}$$

با جایگزینی این روابط در رابطهٔ $K_a$ خواهیم داشت

$$\frac{[In^-]^2}{۲٫۰۰ \times ۱۰^{-۵} - [In^-]} = ۱٫۴۲ \times ۱۰^{-۵}$$

با نوآرایی، رابطهٔ درجه دومی زیر را خواهیم داشت

$$[In^-]^2 + (۱٫۴۲ \times ۱۰^{-۵})\,[In^-] - ۲٫۸۴ \times ۱۰^{-۱۰} = ۰$$

که می‌تواند به صورت زیر حل شود

$$[In^-] \cong ۱ر۱۲ \times ۱۰^{-۵}$$

$$[HIn] = ۲ر۰۰ \times ۱۰^{-۵} - ۱ر۱۲ \times ۱۰^{-۵} \cong ۰ر۸۸ \times ۱۰^{-۵}$$

با جایگزینی در معادلهٔ ۲۱ـ۶، جذب در دو طول‌موج به دست می‌آید

$$A_{۴۳۰} = (۶ر۳۰ \times ۱۰^{۲}) \times ۱ر۰۰ \times (۰ر۸۸ \times ۱۰^{-۵}) + (۲ر۰۶ \times ۱۰^{۴}) \times ۱ر۰۰ \times (۱ر۱۲ \times ۱۰^{-۵}) = ۰ر۲۳۶$$

$$A_{۵۷۰} = ۷ر۱۲ \times ۱۰^{۳} \times ۱ر۰۰ \times ۰ر۸۸ \times ۱۰^{-۵} + ۹ر۶۰ \times ۱۰^{۲} \times ۱ر۰۰ \times ۱ر۱۲ \times ۱۰^{-۵} = ۰ر۰۷۳$$

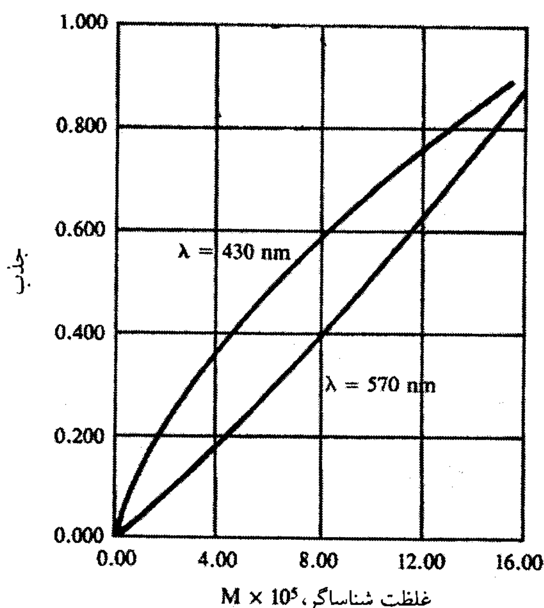
داده‌های زیر به طریق مشابهی حاصل و در شکل ۲۱ـ۴ رسم شده است

| $c_{HIn}$, M | [HIn] | [In⁻] | $A_{۴۳۰}$ | $A_{۵۷۰}$ |
|---|---|---|---|---|
| $۲ر۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ | $۰ر۸۸ \times ۱۰^{-۵}$ | $۱ر۱۲ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰ر۲۳۶ | ۰ر۰۷۳ |
| $۴ر۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ | $۲ر۲۲ \times ۱۰^{-۵}$ | $۱ر۷۸ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰ر۳۸۱ | ۰ر۱۷۵ |
| $۸ر۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ | $۵ر۲۷ \times ۱۰^{-۵}$ | $۲ر۷۳ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰ر۵۹۶ | ۰ر۴۰۱ |
| $۱۲ر۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ | $۸ر۵۲ \times ۱۰^{-۵}$ | $۳ر۴۸ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰ر۷۷۱ | ۰ر۶۴۰ |
| $۱۶ر۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ | $۱۱ر۹ \times ۱۰^{-۵}$ | $۴ر۱۱ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰ر۹۲۲ | ۰ر۸۸۷ |

داده‌ها برای ترسیم در شکل ۲۱ـ۴ با روش نشان داده شده در مثال ۲۱ـ۲ محاسبه شدند و انحرافات شیمیایی از قانون بیر را به نمایش می‌گذارند. توجه کنید که جهت خمیدگی برای یک منحنی عکس جهت برای دیگری است.

## انحرافات دستگاهی با تابش چند فامی

قانون بیر همچنین از این دیدگاه یک قانون حدّ است که تنها برای اندازه‌گیریهای جذب با تابش تکفام به‌کار می‌رود. منابع تکفام واقعی مانند لیزرها، برای اندازه‌گیریهای تجزیه‌ای روزمرّه عملی نیستند. در عوض، یک منبع پیوستهٔ چندفامی همراه با یک توری یا یک صافی که یک نوار کم و بیش متقارن از طول‌موج اطراف طول‌موج مورد استفاده را جدا می‌کند، به‌کار گرفته می‌شود (شکلهای ۲۰ـ۱۰ و ۲۰ـ۱۱). مطالب در نکتهٔ ۲۱ـ۱ نشان می‌دهد که چگونه چنین منبعی می‌تواند به انحرافات از قانون بیر منجر شود.




**شکل ۲۱-۴.** انحرافات شیمیایی از قانون بیر برای محلولهای بافری‌نشدهٔ شناساگر HIn. برای داده‌ها، مثال ۲۱-۲ را ببینید.

---

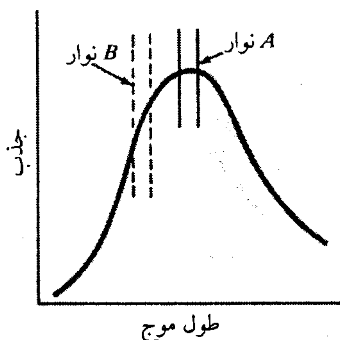
**انحرافات از قانون بیر اغلب هنگامی رخ می‌دهد که تابش چند فامی برای اندازه‌گیری جذب به‌کار رود.**

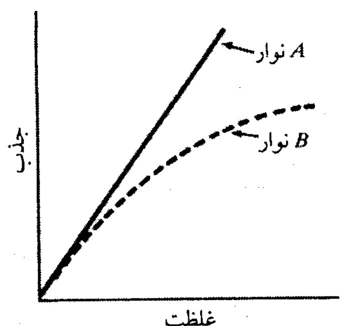
---

واقعیت تجربی این است که چنانچه تابش به‌کار رفته حاوی ناحیهٔ طیفی نباشد که در آن جاذب تغییرات بزرگی در جذب به عنوان تابعی از طول‌موج نشان دهد، انحرافات از قانون بیر حاصل ازکاربرد باریکهٔ چند فامی قابل توجه نخواهد بود. این امر در شکل ۲۱-۵ نشان داده شده است.

اکثر پیکهای جذب مولکولی در ناحیهٔ طیفی فرابنفش / مرئی به اندازهٔ کافی پهن هستند (شکل ۲۱-۱ را ببینید) که چنانچه اندازه‌گیریها در ماکسیمم پیک انجام شوند، می‌توان انتظار داشت که از قانون بیر پیروی شود. ولی، در ناحیهٔ زیر قرمز، پیکها معمولاً به‌حدی باریک‌اند (شکل ۲۱-۱۵) که انحراف از قانون بیر یک قاعده است. با وجود این که منحنیهای درجه‌بندی معمولاً انحنا دارند و تعداد زیادی نقاط داده‌ای لازم است تا رابطهٔ بین جذب و غلظت دقیقاً مشخص شود، با این حال تجزیهٔ کمّی با تابش زیر قرمز عملی است.

پیکهای جذب اتمی در ناحیهٔ فرابنفش / مرئی نیز به‌حدی باریک‌اند (۰٫۰۰۲ تا




**شکل ۲۱ـ۵.** تأثیر تابش چندفامی بر قانون بیر. نوار $A$ انحراف کمی نشان می‌دهد، زیرا $\varepsilon$ در طول نوار زیاد تغییر نمی‌کند. نوار $B$ انحراف قابل توجهی نشان می‌دهد، زیرا $\varepsilon$ متحمل تغییرات قابل توجهی در این ناحیه می‌شود.

۰٫۰۰۵ nm) که تعیین کمّی عناصر با طیف‌بینی جذبی معمولی غیرممکن است (مگر اینکه نوع کاملاً خاصی از تکفامساز به‌کار رود). مشکل به وجود آمده توسط پهنای محدود خطوط جذب اتمی، با استفاده از منابع خطی که تابش با پهنای نوار حتی باریکتری از پیکهای جذبی نشر می‌کنند، در سالهای ۱۹۵۰ برطرف شد. مثلاً، چنانچه در نظر است سدیم اندازه‌گیری شود، یک لامپ بخار سدیم به‌کار می‌رود که خطوط باریکتر از پیکهای جذبی سدیم را در همان طول‌موجها نشر کند. با این‌گونه منابع، منحنیهای خطی جذب در برابر غلظت مشاهده می‌شود. طیف‌بینی جذب اتمی وسیله‌ای قدرتمند برای تجزیهٔ عنصری است و به تفصیل در فصل ۲۴ بررسی می‌شود.

## انحرافات دستگاهی در حضور تابش هرز

تابش به‌کار رفته برای اندازه‌گیریهای جذب معمولاً با مقادیر کوچکی تابش هرز در اثر نواقص دستگاهی آلوده است. تابش هرز از پراکندگی و بازتابش در سطوح توریها، عدسیها، صافیها و پنجره‌ها ناشی می‌شود. طول‌موج این تابش تفاوت زیادی با طول‌موج تابش اصلی دارد و به علاوه، ممکن است از درون نمونه یا حلال عبور نکند.

**نکتهٔ ۲۱-۱**

**نشان دادن انحراف دستگاهی از قانون بیر**

باریکه‌ای متشکل از دقیقاً دو طول‌موج $\lambda'$ و $\lambda''$ را در نظر بگیرید و فرض کنید که قانون بیر در هر طول‌موج منفرد اعمال‌پذیر است. با این فرض برای تابش $\lambda'$ می‌توان نوشت

$$A' = \log P'_{\circ}/P = \varepsilon' bc$$

$$\frac{P'_{\circ}}{P'} = 10^{\varepsilon' bc} \qquad \text{و} \qquad P' = P'_{\circ}\, 10^{-\varepsilon' bc}$$

به همین نحو، برای $\lambda''$

$$\frac{P''_{\circ}}{P''} = 10^{\varepsilon'' bc} \qquad \text{و} \qquad P'' = P''_{\circ}\, 10^{-\varepsilon'' bc}$$

هنگامی‌که اندازه‌گیری جذبی با تابش متشکل از هر دو طول‌موج انجام شود، توان باریکهٔ خارج‌شده از محلول با $P' + P''$ و توان باریکهٔ خارج‌شده از حلال با $P'_{\circ} + P''_{\circ}$ داده می‌شود. لذا جذب اندازه‌گیری‌شده خواهد بود

$$A_m = \log\left(\frac{P'_{\circ} + P''_{\circ}}{P' + P''}\right)$$

که می‌تواند به صورت زیر بازنویسی شود

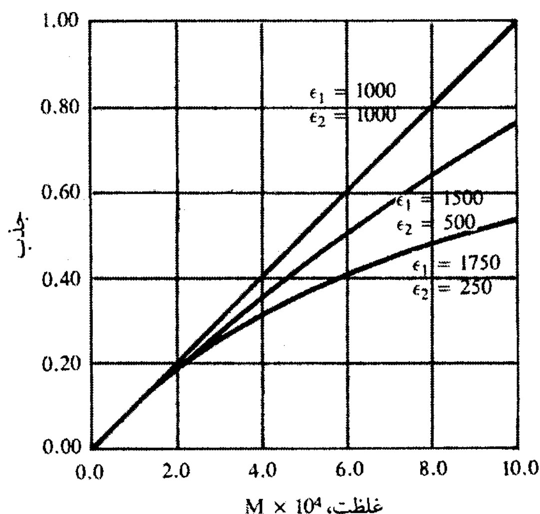
$$A_m = \log\left(\frac{P'_{\circ} + P''_{\circ}}{P'_{\circ}\, 10^{-\varepsilon' bc} + P''_{\circ}\, 10^{-\varepsilon'' bc}}\right)$$

$$= \log\,(P'_{\circ} + P''_{\circ}) - \log\,(P'_{\circ}\, 10^{-\varepsilon' bc} + P''_{\circ}\, 10^{-\varepsilon'' bc})$$

حال چنانچه $\varepsilon' = \varepsilon''$، رابطه به صورت زیر ساده می‌شود

$$A_m = \varepsilon' bc$$

و از قانون بیر تبعیت می‌شود. مع‌ذالک، همان‌طور که در شکل ۲۱-الف نشان داده شده است، رابطهٔ بین $A_m$ و غلظت در صورت متفاوت‌بودن ضرایب جذب مولی، دیگر خطی نیست. مضافاً، انحراف از خطی‌بودن با افزایش تفاوت بین $\varepsilon''$ و $\varepsilon'$، زیاد می‌شود. چنانچه این عمل برای دربرگرفتن طول‌موجهای دیگر گسترش داده شود، اثر به همان صورت باقی می‌ماند.




**شکل ۲۱ـالف.** انحرافات از قانون بیر با نور چند فامی. ضریب جذب مولی جاذب در دو طول‌موج $\lambda'$ و $\lambda''$ نشان داده شده است.

چنانچه اندازه‌گیریها در حضور تابش هرز انجام شود، جذب مشاهده شده با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$A' = \log \left( \frac{P_\circ + P_s}{P + P_s} \right)$$

که در آن $P_s$ توان تابش هرز است. شکل ۲۱ـ۶ منحنی $A'$ را در برابر غلظت برای سطوح مختلف $P_s$ نسبت به $P_\circ$ نشان می‌دهد.

توجه کنید که انحرافات دستگاهی نشان داده شده در شکلهای ۲۱ـ۵ و ۲۱ـ۶ به جذبهایی منجر می‌شوند که کوچکتر از مقادیر نظری‌اند. می‌توان نشان داد که انحرافات دستگاهی همیشه به خطاهای جذب منفی منجر می‌شوند [۳].

**نکتهٔ ۲۱ـ۲**

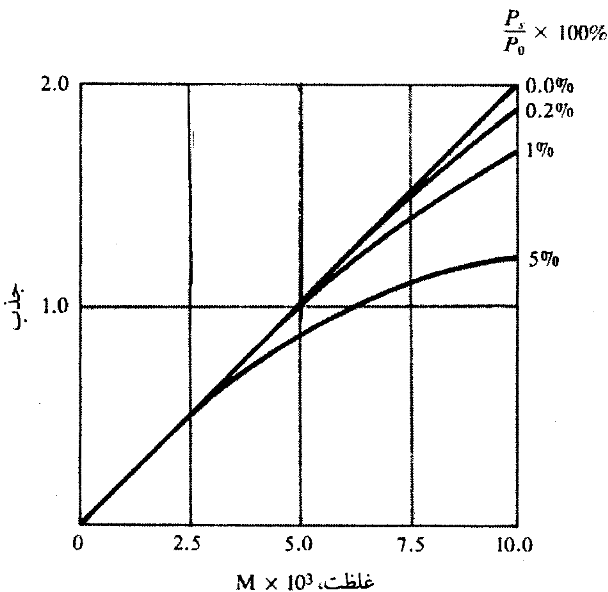
**چرا محلول قرمز، قرمز است؟**

محلولی مانند $FeSCN^{2+}$ بدین دلیل قرمز نیست که کمپلکس تابش قرمز به حلال اضافه می‌کند. در عوض، نور سبز را از تابش سفید واردشده جذب می‌کند و جزء سازندهٔ قرمز را بدون تغییر عبور می‌دهد. لذا، در تجزیهٔ نورسنجی آهن مبتنی بر کمپلکس تیوسیانات آن، ماکسیمم تغییر در جذب با غلظت در تابش سبز روی می‌دهد. تغییر

جذب با تابش قرمز ناچیز است. به طور کلی، تابش به‌کار رفته برای تجزیهٔ نورسنجی باید رنگ مکمل محلول آنالیت باشد. جدول زیر این ارتباط را برای قسمتهای مختلف طیف مرئی نشان می‌دهد.

**طیف مرئی**

| ناحیهٔ طول‌موج، nm | رنگ | رنگ مکمل |
|---|---|---|
| ۴۰۰ تا ۴۳۵ | بنفش | سبز ـ زرد |
| ۴۳۵ تا ۴۸۰ | آبی | زرد |
| ۴۸۰ تا ۴۹۰ | سبز ـ آبی | نارنجی |
| ۴۹۰ تا ۵۰۰ | آبی ـ سبز | قرمز |
| ۵۰۰ تا ۵۶۰ | سبز | ارغوانی |
| ۵۶۰ تا ۵۸۰ | سبز ـ زرد | بنفش |
| ۵۸۰ تا ۵۹۵ | زرد | آبی |
| ۵۹۵ تا ۶۵۰ | نارنجی | سبز ـ آبی |
| ۶۵۰ تا ۷۵۰ | قرمز | آبی ـ سبز |



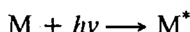

**شکل ۲۱ـ۶.** انحراف آشکار از قانون بیر که توسط مقادیر مختلف تابش هرز به وجود می‌آید.

### ۲۱ ب ـ ۳. طیفهای جذبی

*طیف جذبی* عبارت است از رسم درصد عبور، جذب، لگاریتم جذب، یا ضریب جذب مولی آنالیت به صورت تابعی از طول‌موج یا عدد موجی (گاهی فرکانس). شکل ۲۱-۷ ب نشان می‌دهد که ماکسیمم اختلاف بین منحنیها در ناحیهٔ با جذب بالا روی می‌دهد. چنانچه درصد عبور رسم شود، عکس آن صحّت دارد. منحنی با $\text{Log}\, A$ در محور عرضها، به اتلاف جزئیات طیفی منجر می‌شود ولی برای مقایسهٔ محلولهای با غلظتهای متفاوت مناسب است، زیرا منحنیها به یک درجه در طول محور عمودی برای مضربهای یکسانی از غلظت جابه‌جا می‌شوند.

## ۲۱ ج . نظریهٔ جذب مولکولی

طبق نظریهٔ کوانتومی، هر گونهٔ مولکولی مجموعهٔ منحصر به فردی از ترازهای انرژی دارد که پایینترین آنها *حالت پایه* است. در دمای اتاق، اکثر مولکولها در حالت پایهٔ خود حضور دارند. هنگامی‌که فوتونی از تابش از نزدیکی مولکولی عبور می‌کند، اگر (و تنها اگر) انرژی فوتون *دقیقاً* برابر اختلاف انرژی بین حالت پایه و یکی از حالتهای انرژی بالاتر مولکول باشد، جذب متحمل می‌شود. در این شرایط، انرژی فوتون به مولکول منتقل می‌شود و آن‌را به حالت انرژی بالاتر که *حالت برانگیخته* نامیده می‌شود، منتقل می‌کند. برانگیخته‌شدن گونهٔ M به حالت برانگیختهٔ آن $M^*$ را می‌توان با معادلهٔ زیر نشان داد



$$M + h\nu \longrightarrow M^*$$

---

**پایینترین حالت انرژی یک اتم یا مولکول را حالت پایه می‌نامند.**

**برانگیختگی فرایندی است که در آن یک گونهٔ شیمیایی انرژی گرمایی، الکتریکی یا تابشی را جذب می‌کند و آن‌را به حالت انرژی بالاتر به نام *حالت برانگیخته* ارتقا می‌دهد.**

---

بعد از مدتی کوتاه ($10^{-8}$ تا $10^{-9}\,s$)، گونهٔ برانگیخته اکثراً با انتقال انرژی اضافی خود به‌سایر اتمها یا مولکولهای در محیط، به حالت اولیه یا پایهٔ خود *می‌آساید*. این فرایند که دمای محیط اطراف را به مقدار ناچیزی بالا می‌برد، با معادلهٔ زیر تشریح می‌شود

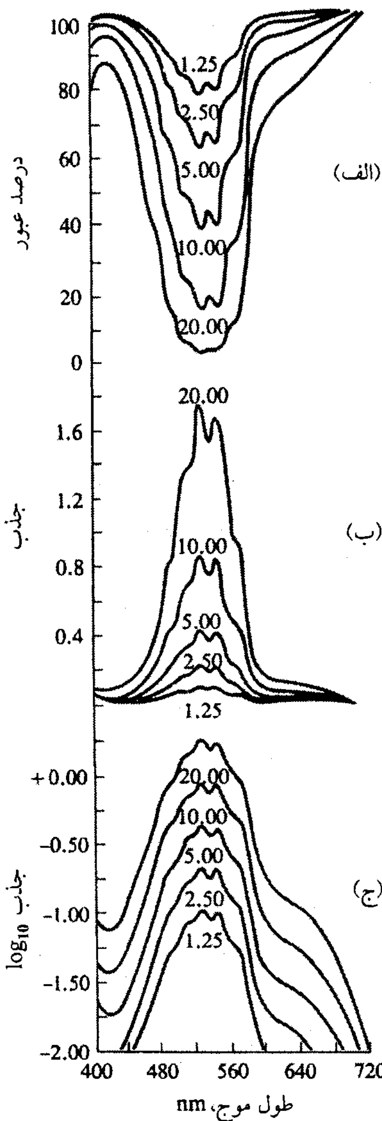


$$M^* \longrightarrow M + \text{گرما}$$

---

**آسایش فرایندی است که در آن یک گونهٔ برانگیخته انرژی زیادی خود را از دست می‌دهد و به پایینترین حالت انرژی برمی‌گردد.**

---




**شکل ۲۱ـ۷.** روشهای ترسیم داده‌های طیفی. اعداد برای منحنیها ppm $KMnO_4$ را در محلول نشان می‌دهند؛ $b$ = ۲٫۰۰ cm [۴].

آسایش ممکن است با تجزیهٔ *فوتوشیمیایی* $M^*$ برای تشکیل گونه‌های جدید یا با نشر مجدد *فلوئورسانی* یا *فسفرسانس* تابش نیز انجام شود. شایان توجه است که طول عمر $M^*$ به‌حدی کوتاه است که غلظت آن در هر زمان معمولاً ناچیز است. مضافاً، مقدار انرژی گرمایی آزادشده طی آسایش معمولاً به‌حدّی کوچک است که قابل آشکارسازی نیست. لذا، اندازه‌گیریهای جذبی این مزیت را دارند که حداقل آشفتگی را در سیستم مورد مطالعه به وجود می‌آورند.

## ۲۱ ج ـ ۱. انواع گذارهای مولکولی

هنگامی‌که مولکولها تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز را جذب کنند، متحمل سه نوع انتقال کوانتیده می‌شوند. در مورد تابش فرابنفش و مرئی، برانگیختگی شامل ارتقای یک الکترون موجود در یک اوربیتال اتمی یا مولکولی با انرژی پایین به اوربیتال با انرژی بالاتر است. برای اینکه این انتقال انجام شود، انرژی $h\nu$ی فوتون باید دقیقاً برابر اختلاف انرژی بین دو انرژی اوربیتالها باشد. انتقال یک الکترون بین دو اوربیتال را *انتقال الکترونی* و فرایند جذب را *جذب الکترونی* می‌نامند.

---

**گذار الکترونی شامل گذار یک الکترون از یک حالت انرژی مولکولی به دیگری است.**

---

علاوه بر گذارهای الکترونی، مولکول دو نوع دیگر گذار القاشده با تابش به نام *گذارهای ارتعاشی* و *گذارهای چرخشی* نشان می‌دهد. گذارهای ارتعاشی بدین علت انجام می‌شوند که مولکولها تعدادی تراز انرژی کوانتیده (یا ترازهای *ارتعاشی*) همراه با پیوندهایی دارند که مولکول را درهم نگه می‌دارند.

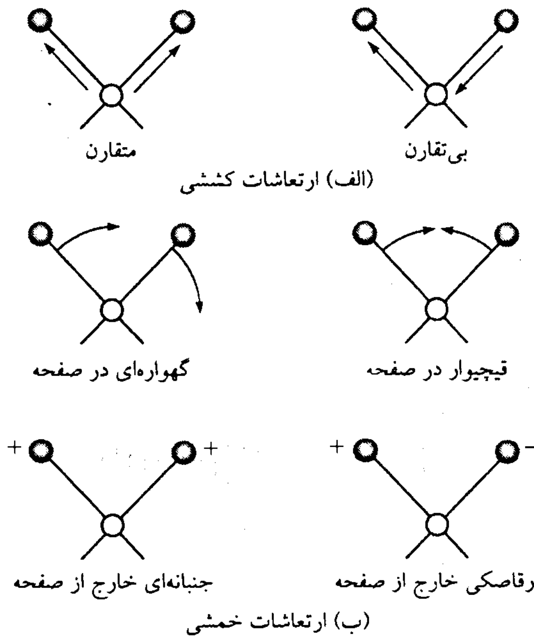
برای کسب آگاهی از، ماهیت حالتهای ارتعاشی، یک پیوند را به صورت فنر انعطاف‌پذیری درنظر بگیرید که اتمها به دو انتهای آن متصل شده‌اند. در شکل ۲۱ـ۸ الف دو نوع ارتعاش کششی نشان داده شده است. در هر ارتعاش، ابتدا اتمها به یکدیگر نزدیک و سپس از یکدیگر دور می‌شوند. انرژی پتانسیل سیستم در هر لحظه به این امر بستگی دارد که تا چه اندازه پیوند فنر مانند، کشیده یا فشرده می‌شود. برای یک فنر معمولی، انرژی سیستم به طور پیوسته تغییر می‌کند و هنگامی‌که فنر به طور کامل کشیده یا به طور کامل فشرده شود، به ماکسیممی می‌رسد. در مقابل انرژی یک سیستم فنری با ابعاد اتمی، تنها می‌تواند انرژیهای مجزای مشخصی به نام ترازهای انرژی ارتعاشی داشته باشد. شکل ۲۱ـ۸ ب انواع دیگر ارتعاشات مولکولی را نشان می‌دهد. انرژی همراه با هر یک از این حالتهای ارتعاشی معمولاً با حالتهای دیگر و با انرژیهای همراه با ارتعاشات کششی متفاوت است.

علاوه بر حالتهای ارتعاشی کوانتیده، مولکول تعدادی تراز چرخشی کوانتیده دارد که به حرکت چرخشی یک مولکول حول مرکز جرم آن مربوط‌اند.

انرژی کل $E$ همراه با یک مولکول با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$E = E_{\text{الکترونی}} + E_{\text{ارتعاشی}} + E_{\text{چرخشی}} \qquad (۲۱\text{ـ}۷)$$

که در آن $E_{\text{الکترونی}}$ انرژی مربوط به الکترونها در اوربیتالهای بیرونی مولکول، و $E_{\text{ارتعاشی}}$ انرژی کل مولکول مربوط به ارتعاشات بین اتمی است. جملهٔ $E_{\text{چرخشی}}$ به انرژی همراه با چرخش مولکول حول مرکز جرم آن اشاره دارد.



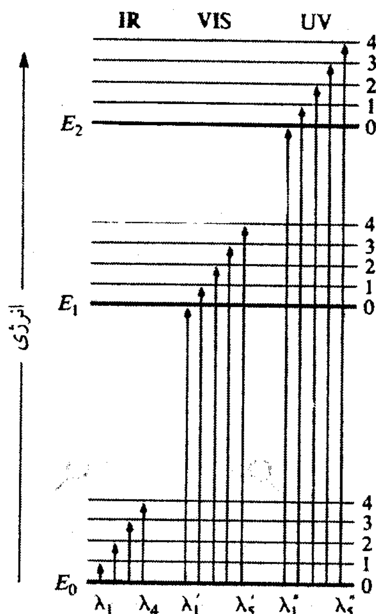

**شکل ۲۱ـ۸.** انواع ارتعاشات مولکولی. علامت مثبت حرکت از صفحه به طرف خواننده را نشان می‌دهد؛ علامت منفی حرکت از طرف خواننده را به نمایش می‌گذارد.

## ۲۱ ج ـ ۲. نمودار تراز انرژی مولکولها

شکل ۲۱ـ۹ نمودار تراز انرژی جزئی است که انجام فرایندهای نوعی جذب تابش زیرقرمز، مرئی و فرابنفش توسط یک گونهٔ چند اتمی را به نمایش می‌گذارد. انرژیهای $E_۱$ و $E_۲$ ی دو حالت از چند حالت برانگیختهٔ الکترونی یک مولکول نسبت به انرژی حالت پایهٔ آن $E_۰$ را نشان می‌دهند. علاوه بر این، انرژیهای نسبی چند حالت از حالتهای ارتعاشی بسیار همراه با هر حالت الکترونی با خطوط افقی روشنتر ۱، ۲، ۳ و ۴ در شکل ۲۱ـ۹ نشان داده شده‌اند (به ترازهای ارتعاشی پایینتر شمارهٔ ۰ داده شده است). توجه کنید که تفاوت انرژی بین حالتهای ارتعاشی به طور قابل توجهی کوچکتر از تفاوت انرژی بین حالتهای الکترونی است (نوعاً حدود ده برابر کوچکتر است).

$$\Delta E_{\text{الکترونی}} \cong ۱۰\Delta E_{\text{ارتعاشی}} \cong ۱۰۰\Delta E_{\text{چرخشی}}$$

گرچه مجموعهٔ حالتهای انرژی چرخشی نشان داده نشده‌اند، ولی روی هر یک از حالتهای




**شکل ۲۱ـ۹.** نمودار تراز انرژی که برخی از تغییرات انرژی انجام‌شده طی جذب تابش زیرقرمز (IR)، مرئی (VIS) و فرابنفش (UV) را نشان می‌دهد. توجه کنید که در مورد بعضی مولکولها، گذار از $E_0$ هم به $E_1$ و هم به $E_2$ ممکن است به تابش UV با طول‌موجهای متفاوتی نیاز داشته باشد. در مورد مولکولهای دیگر، گذار هم به $E_1$ و هم به $E_2$ ممکن است در نتیجهٔ جذب تابش مرئی انجام شود.

ارتعاشی نشان داده شده در نمودار سوار شده‌اند. تفاوت انرژی بین این حالتها حدود ده مرتبه کوچکتر از حالتهای ارتعاشی است.

## جذب زیرقرمز

تابش زیرقرمز معمولاً به اندازهٔ کافی پرانرژی نیست تا باعث گذارهای الکترونی شود ولی می‌تواند گذارهایی در حالتهای ارتعاشی و چرخشی همراه با *حالت الکترونی پایهٔ* مولکول القا کند. چهار نوع از این گذارها در قسمت پایین چپ شکل ۲۱ـ۹ نشان داده شده است. برای اینکه جذب انجام شود، آنالیت باید با فرکانسهایی دقیقاً متناظر با انرژیهای نشان داده شده توسط طول چهار پیکان نوردهی شود.

## جذب تابش فرابنفش و مرئی

پیکانهای مرکزی در شکل ۲۱ـ۹ پیشنهاد می‌کنند که مولکول مورد بررسی تابش مرئی با پنج

طول‌موج را جذب می‌کند و لذا الکترونها را به پنج تراز ارتعاشی تراز برانگیختهٔ الکترونی $E_1$ ارتقا می‌دهد. فوتونهای فرابنفش که پرانرژی‌ترند، جذب نشان داده شده توسط پنج پیکان در طرف راست را تولید می‌کنند.

به طوری‌که شکل ۲۱-۹ پیشنهاد می‌کند، جذب مولکولی در ناحیهٔ فرابنفش و مرئی شامل *نوارهای* جذبی متشکل از خطوط بسیار نزدیک به هم است. (یک مولکول واقعی، ترازهای انرژی ارتعاشی خیلی بیشتری از آنچه که در اینجا نشان داده شده است دارد؛ لذا نوار جذب نوعی متشکل از تعداد زیادی خط است.) گونه‌های جاذب در محلول توسط حلال احاطه می‌شوند و ماهیت نوار جذب مولکولی اغلب نامشخص به نظر می‌رسد، زیرا برخوردها تمایل دارند تا انرژی حالتهای کوانتومی را پخش کنند و لذا پیکهای جذبی هموار و پیوسته به دست دهند.

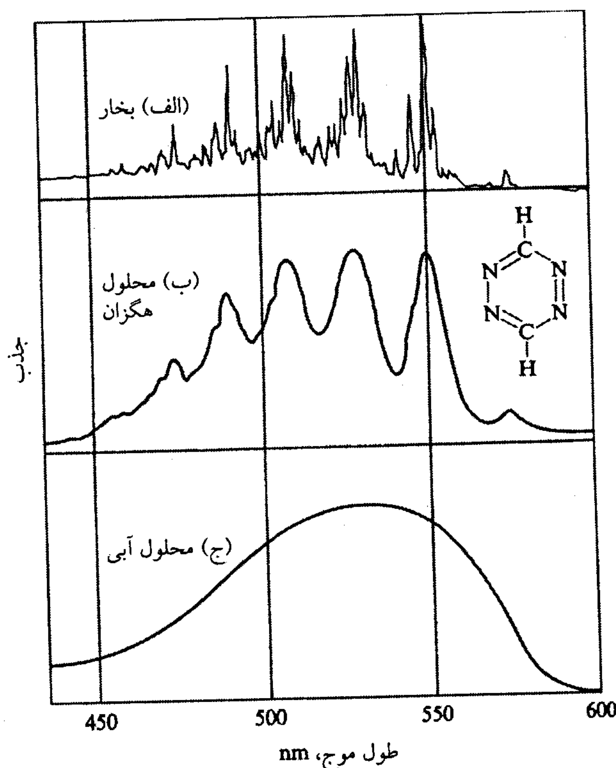
شکل ۲۱-۱۰ طیفهای جذب مرئی برای ۱، ۲، ۴، ۵-تترازین را که در سه حالت مختلف به دست آمده‌اند نشان می‌دهد. طیف بالایی برای ترکیب در حالت بخار است. در اینجا، مولکولهای تترازین منفرد به اندازهٔ کافی از یکدیگر جدا هستند تا به طور آزاد بچرخند و مرتعش شوند و بسیاری از پیکهای جذبی منفرد حاصل از گذارهای بین حالتهای مختلف ارتعاشی و چرخشی به‌وضوح آشکارند. ولی در حالت متراکم و در محلولها، آزادی در چرخش تا حد زیادی از دست می‌رود و خطوط مربوط به تفاوت در ترازهای انرژی چرخشی محو می‌شوند. به علاوه، در حضور مولکولهای حلال، انرژی ترازهای ارتعاشی مختلف به طریقی نامنظم تغییر می‌کند. لذا، انرژی در یک حالت الکترونی معین در یک مجموعه از مولکولها، کم و بیش توزیع گوسی نشان داده شده در شکل ۲۱-۱۰ ب را به خود می‌گیرد. در اینجا، تترازین در یک حلال ناقطبی است (هگزان) و تنها پیکهای مجزای مربوط به گذارهای الکترونی آشکارند. در یک حلال قطبی مانند آب، پیکهای الکترونی با هم جمع می‌شوند تا یک پیک جذبی هموار تک به دست دهند (شکل ۲۱-۱۰ ج).

## ۲۱ ج - ۳. گونه‌های مولکولی که تابش فرابنفش و مرئی را جذب می‌کنند

اندازه‌گیریهای جذب در نواحی فرابنفش و مرئی طیف، اطلاعات کیفی و کمّی در مورد مولکولهای آلی، معدنی و زیست‌شیمیایی در اختیار می‌گذارند.

### جذب توسط ترکیبات آلی

دو نوع الکترون باعث جذب تابش فرابنفش و مرئی توسط مولکولهای آلی می‌شوند: (۱) الکترونهای پیوندی که مستقیماً در تشکیل پیوند شرکت دارند و لذا مربوط به بیش از یک اتم‌اند و (۲) الکترونهای خارجی غیرپیوندی که عمدتاً دور اتمهایی مانند اکسیژن، هالوژنها، گوگرد و نیتروژن مستقرند.




**شکل ۲۱-۱۰.** طیفهای جذب فرابنفش نوعی. ترکیب ۱، ۲، ۴، ۵-تترازین است [۵].

طول‌موجی که در آن یک مولکولی آلی جذب می‌کند به این بستگی دارد که با چه محکمی چند الکترون آن پیوند شده‌اند. الکترونهای پیوندی در پیوندهای یگانه‌ای مانند کربن /کربن یا کربن /هیدروژن به‌حدی محکم نگه‌داشته شده‌اند که جذب تنها در ناحیه‌ای از طیف فرابنفش انجام می‌شود ($\lambda$ < ۱۸۰ nm) که در آن اجزای سازندهٔ هوا نیز جذب می‌کنند (این ناحیه را *فرابنفش خلأ* می‌نامند). مشکل تجربی انجام اندازه‌گیریها در فرابنفش خلأ، کاربرد این ناحیه را برای اهداف تجزیه‌ای محدود می‌کند.

الکترونهای درگیر در پیوندهای دوگانه و سه‌گانهٔ مولکولهای آلی به طور آزادانه‌تر نگه‌داشته شده‌اند و بنابراین، با سهولت بیشتری توسط تابش برانگیخته می‌شوند؛ لذا، گونه‌های با پیوندهای سیرنشده عموماً پیکهای جذبی مفیدی در ناحیهٔ فرابنفش به‌سهولت قابل حصول (> ۱۸۰ nm) نشان می‌دهند. گروههای عاملی آلی سیرنشده‌ای که در نواحی فرابنفش یا مرئی جذب می‌کنند، *رنگساز* نامیده می‌شوند. رنگسازهای متداول و طول‌موجهای تقریبی که در آنها این گروهها جذب می‌کنند در جدول ۲۱-۲ آمده است. داده‌های موقعیت و شدت پیک تنها

جدول ۲۱ـ۲ مشخصات جذب برخی از رنگسازهای آلی متداول

| رنگساز | مثال | حلال | $\lambda_{max}$, NM | $\varepsilon_{max}$ |
|---|---|---|---|---|
| آلکن | $C_6H_{13}CH=CH_2$ | *n*ـهپتان | ۱۷۷ | ۱۳,۰۰۰ |
| آلکن مزدوج | $CH_2=CHCH=CH_2$ | *n*ـهپتان | ۲۱۷ | ۲۱,۰۰۰ |
| آلکین | $C_5H_{11}C\equiv C-CH_3$ | *n*ـهپتان | ۱۷۸ | ۱۰,۰۰۰ |
| | | | ۱۹۶ | ۲۰۰۰ |
| | | | ۲۲۵ | ۱۶۰ |
| کربونیل | $CH_3O$<br>$CH_3\|$<br>$CH_3CCH_3$ | *n*ـهگزان | ۱۸۶ | ۱۰۰۰ |
| | | | ۲۸۰ | ۱۶ |
| | $CH_3O$<br>$CH_3\|$<br>$CH_3CH$ | *n*ـهگزان | ۱۸۰ | بزرگ |
| | | | ۲۹۳ | ۱۲ |
| کربوکسیل | $CH_3O$<br>$CH_3\|$<br>$CH_3COH$ | اتانول | ۲۰۴ | ۴۱ |
| آمیدو | $CH_3O$<br>$CH_3\|$<br>$CH_3CNH_2$ | آب | ۲۱۴ | ۶۰ |
| آزو | $CH_3N=NCH_3$ | اتانول | ۳۳۹ | ۵ |
| نیترو | $CH_3NO_2$ | ایزواکتان | ۲۸۰ | ۲۲ |
| یتروزو | $C_4H_9NO$ | اتیل‌اتر | ۳۰۰ | ۱۰۰ |
| | | | ۶۶۵ | ۲۰ |
| نیترات | $C_2H_5ONO_2$ | دیوکسان | ۲۷۰ | ۱۲ |
| آروماتیک | بنزن | *n*ـهگزان | ۲۰۴ | ۷۹۰۰ |
| | | | ۲۵۶ | ۲۰۰ |

می‌توانند به عنوان راهنمای تقریبی برای اهداف شناسایی به‌کار برده شوند، زیرا هر دو تحت تأثیر آثار حلال و همچنین سایر جزئیات ساختاری مولکول قرار می‌گیرند. مضافاً، مزدوج‌شدن بین دو (یا چند) رنگساز باعث می‌شود تا جابه‌جاییهای در ماکسیمم پیک به طرف طول‌موجهای بلندتر به وجود آید.

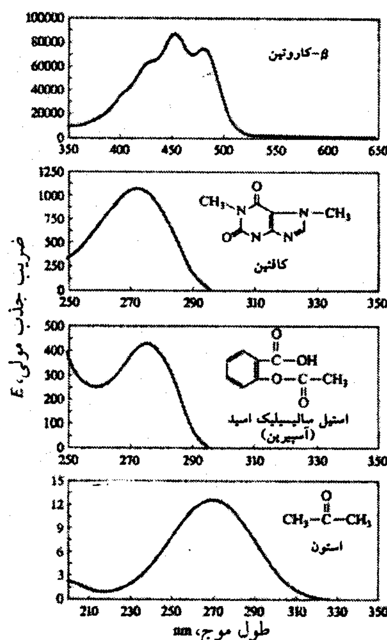
**رنگساز یک گروه عاملی است که تابش را جذب می‌کند.**

طیفهای نوعی برای ترکیبات آلی در شکل ۲۱ـ۱۱ نشان داده شده است.

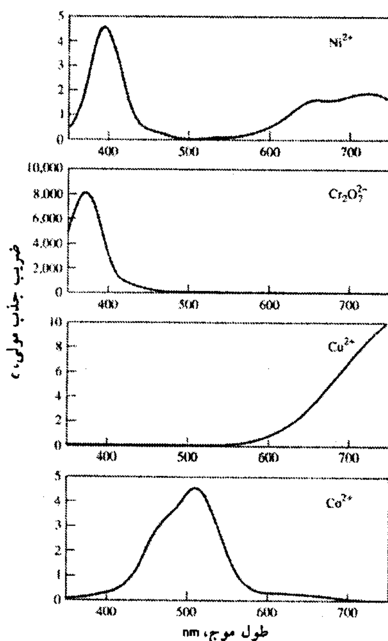
الکترونهای غیرپیوندی در عناصری مانند گوگرد، برم و ید در مقایسه با الکترونهای پیوندی پیوندهای سیرشده با قدرت کمتری نگه‌داشته می‌شوند. در نتیجه، مولکولهای آلی حاوی این عناصر اغلب پیکهای مفیدی در ناحیهٔ فرابنفش نشان می‌دهند.

## جذب توسط گونه‌های معدنی

به طور کلی، یونها یا کمپلکسهای عناصر در اولین دو گروه عناصر واسطه نوارهای پهن تابش مرئی را در حداقل یکی از حالتهای اکسایش خود جذب می‌کنند و در نتیجه رنگی‌اند (مثلاً، شکل ۲۱ـ۱۲ را ببینید). در اینجا، جذب شامل گذارها بین اوربیتالهای $d$ پرشده و پرنشده با انرژیهایی است که به لیگاندهای پیوند شده به یونهای فلزی بستگی دارند. اختلاف انرژی بین این اوربیتالهای $d$ (و لذا موقعیت پیکهای جذب مربوط) به موقعیت عنصر در جدول تناوبی، حالت اکسایش آن و ماهیت لیگاند پیوندشدهٔ به آن بستگی دارد.




**شکل ۲۱ـ۱۱.** طیفهای فرابنفش برای ترکیبات آلی نوعی



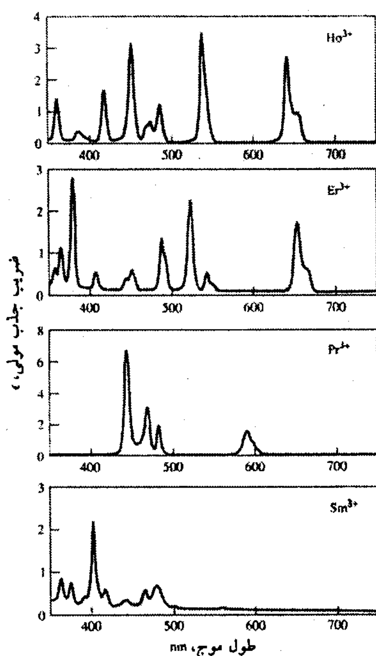

**شکل ۲۱-۱۲.** طیفهای جذب محلولهای آبی یونهای فلزات واسطه

طیفهای جذب یون گروههای واسطهٔ لانتانید و آکتینید با طیفهای نشان داده شده در شکل ۲۱-۱۲ تفاوت قابل توجهی دارند. الکترونهای مسئول برای جذب توسط این عناصر (به‌ترتیب $4f$ و $5f$) توسط الکترونهایی که اوربیتالهای با اعداد کوانتومی اصلی بزرگتر را اشغال می‌کنند، از آثار برونی حفاظت می‌شوند. در نتیجه، نوارها باریکتر می‌شوند و نسبتاً کمتر تحت تأثیر گونه‌های پیوندشده به الکترونهای خارجی قرار می‌گیرند (شکل ۲۱-۱۳ را ببینید).

## جذب انتقال بار

برای اهداف کمّی، جذب *انتقال بار* به‌ویژه از این نظر مهم است که ضرایب جذب مولی معمولاً بزرگ‌اند ($\varepsilon_{max} > ۱۰۰۰۰$)، موقعیتی که به حساسیت زیاد منجر می‌شود. بسیاری از کمپلکسهای معدنی و آلی این نوع جذب را نشان می‌دهند و لذا *کمپلکسهای انتقال بار* نامیده می‌شوند.

کمپلکس انتقال بار متشکل از یک گروه دهندهٔ الکترون پیوندشده به یک گروه پذیرندهٔ الکترون است. هنگامی‌که این محصول تابش جذب کند، یک الکترون از دهنده به اوربیتالی منتقل می‌شود که عمدتاً مربوط به پذیرنده است. لذا حالت برانگیخته، محصول نوعی فرایند




**شکل ۲۱-۱۳.** طیفهای جذبی محلولهای آبی یونهای خاکهای نادر

اکسایش /کاهش درونی است. این رفتار با رفتار یک رنگساز آلی که در آن الکترون برانگیخته در یک اوربیتال *مولکولی* است که در آن دو یا چند اتم شرکت دارند، متفاوت است.

مثالهای آشنا از کمپلکسهای انتقال بار عبارت‌اند از کمپلکس فنولی آهن (III)، کمپلکس ۱، ۱۰ -فنانترولین آهن (II)، کمپلکس یدید، ید مولکولی و کمپلکس فرو / فری‌سیانید مسئول رنگ آبی پروس. رنگ قرمز کمپلکس آهن (III) / تیوسیانات مثال دیگری از جذب انتقال بار است. جذب یک فوتون به انتقال یک الکترون از یون تیوسیانات به اوربیتالی منجر می‌شود که عمدتاً مربوط به یون آهن (III) است. محصول یک گونهٔ برانگیختهٔ شامل عمدتاً آهن (II) و رادیکال تیوسیانات SCN است. الکترون در این کمپلکس نیز مانند سایر انواع برانگیختگی الکترونی، بعد از مدتی کوتاه به حالت اولیهٔ آن برمی‌گردد. معذالک، گاهی یک کمپلکس برانگیخته ممکن است تفکیک شود و محصولات اکسایش /کاهش نورشیمیایی تولید کند.

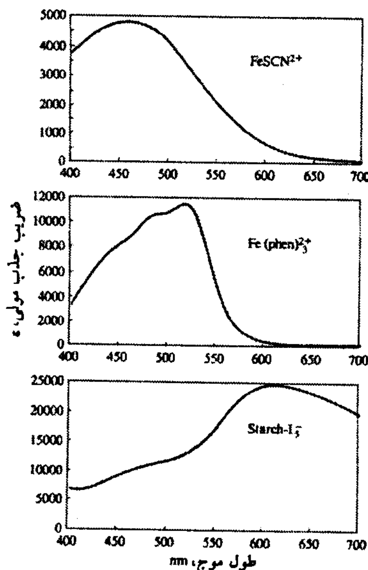
در اکثر کمپلکسهای انتقال بار شامل یون فلز، فلز به عنوان پذیرندهٔ الکترون عمل می‌کند. موارد استثنا عبارت‌اند از کمپلکسهای ۱، ۱۰ -فنانترولین آهن (II) (بخش ۱۶ ج - ۱) و مس (I) که در آنها لیگاند پذیرندهٔ الکترون و یون فلز دهندهٔ الکترون است. چند مثال دیگر از این نوع کمپلکس شناخته شده است.

**طیفهای انتقال بار هنگامی حاصل می‌شوند که یک فوتون یک الکترون را از لیگاند به فلز یا از فلز به لیگاند در کمپلکسهای فلزات واسطه ارتقا دهد.**

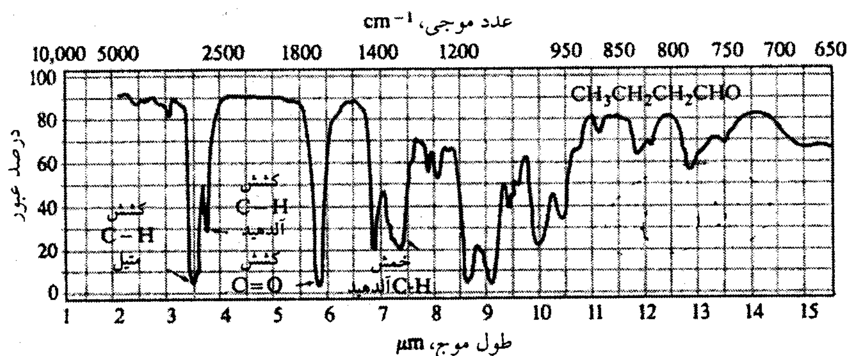
## ۲۱ ج ـ ۴. گونه‌های مولکولی که تابش زیرقرمز را جذب می‌کنند

به استثنای چند ترکیب هم هسته‌ای مانند $O_2$، $Cl_2$ و $N_2$، تمام مولکولهای آلی و معدنی تابش زیرقرمز را جذب می‌کنند. لذا، طیف‌بینی زیرقرمز یکی از پرکاربردترین روشهای تجزیه است. به طوری‌که در بخش ۲۱ ج ـ ۲ مشاهده شد، جذب تابش زیرقرمز شامل گذارهای بین ترازهای انرژی ارتعاشی پایینترین ترازهای انرژی الکترونی مولکولهاست (طرف چپ شکل ۲۱-۹ را ببینید). تعداد راههایی که یک مولکول می‌تواند ارتعاش کند به تعداد پیوندهایی که آن مولکول دارد و لذا به تعداد اتمهای سازندهٔ آن مولکول بستگی دارد. مثلاً، *n*-بوتانول ($CH_3CH_2CH_2CHO$)، ۳۳ مُد ارتعاشی دارد که انرژی اکثر آنها با یکدیگر متفاوت است. تمامی این مُدهای ارتعاشی پیک زیرقرمز تولید نمی‌کنند؛ با این حال، به طوری‌که در شکل ۲۱-۱۵ نشان داده شده است، طیف *n*-بوتانول پیچیده است.

جذب زیرقرمز نه تنها توسط مولکولهای آلی انجام می‌شود، بلکه ترکیبات معدنی ساده مانند $CO_2$، $CO$، $H_2S$، $NO_2$ و $SO_2$ و همچنین انواع مختلف کمپلکسهای فلزی با پیوند کووالانسی نیز جذب دارند.




**شکل ۲۱-۱۴.** طیفهای انتقال بار




**شکل ۲۱-۱۵.** طیف زیرقرمز $n$-بوتانال ($n$-بوتیرالدهید). توجه کنید که به جای جذب، عبور ترسیم شده است.

## ۲۱ د. سؤالات و مسائل

۲۱-۱. موارد زیر را به اختصار شرح دهید.

*(الف) رنگساز

(ب) گذار الکترونی یک مولکول

*(ج) تابش تکفام

(د) حالت پایهٔ یک مولکول

*(ه) طیف‌بینی

(و) فرابنفش خلأ

۲۱-۲. رابطهٔ بین موارد زیر چیست؟

*(الف) جذب و عبور؟

(ب) ضریب جذب $a$ و ضریب جذب مولی $\varepsilon$؟

۲۱-۳. شباهت گذار الکترونی با گذار ارتعاشی چیست؟ تفاوت آنها چیست؟

*۲۱-۴. عواملی را مشخص کنید که باعث می‌شوند رابطهٔ قانون بیر از خطی‌بودن منحرف شود.

۲۱-۵. چه نوع گذاری همراه با جذب مولکولی تابشهای زیر است

(الف) تابش زیرقرمز؟

(ب) تابش فرابنفش / مرئی؟

*۲۱-۶. چرا محلول $Cu(NH_3)_4^{2+}$ آبی است؟

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

۲۱ـ۷. مکانیسم جذب انتقال بار چیست؟ چرا این نوع جذب مورد توجه شیمی تجزیه است؟

*۲۱ـ۸. آحاد ضریب جذب چیست در صورتی‌که طول مسیر برحسب سانتیمتر و غلظت برحسب آحاد زیر بیان شود

*(الف) قسمت در میلیون؟

(ب) میکروگرم در لیتر؟

*(ج) درصد وزن حجمی؟

(د) گرم در لیتر؟

۲۱ـ۹. کمیتهای غایب در جدول زیر را ارزیابی کنید. در صورت نیاز جرم مولی آنالیت را ۲۰۰ در نظر گیرید.

| | | | $\varepsilon$ | $a$ | $b$ | $c$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $A$ | $\%T$ | L mol$^{-1}$ cm$^{-1}$ | cm$^{-1}$ ppm$^{-1}$ | cm | M | ppm |
| *(الف) | ۰٫۱۷۲ | | ۴٫۲۳ × ۱۰$^{۳}$ | | ۱٫۰۰ | | |
| (ب) | | ۴۴٫۹ | | ۰٫۰۲۵۸ | | ۱٫۳۵ × ۱۰$^{-۴}$ | |
| *(ج) | ۰٫۵۲۰ | | ۷٫۹۵ × ۱۰$^{۳}$ | | ۱٫۰۰ | | |
| (د) | | ۳۹٫۶ | | ۰٫۰۹۱۲ | | | ۱٫۷۶ |
| *(هـ) | | | ۳٫۷۳ × ۱۰$^{۳}$ | | ۰٫۱۰۰ | ۱٫۷۱ × ۱۰$^{-۳}$ | |
| (و) | | ۸۳٫۶ | | | ۱٫۰۰ | ۸٫۰۷ × ۱۰$^{-۶}$ | |
| *(ز) | ۰٫۷۹۸ | | | | ۱٫۵۰ | | ۳۳٫۶ |
| (ح) | | ۱۱٫۱ | ۱٫۳۵ × ۱۰$^{۴}$ | | | ۷٫۰۷ × ۱۰$^{-۵}$ | |
| *(ط) | | ۵٫۲۳ | ۹٫۷۸ × ۱۰$^{۳}$ | | | | ۵٫۲۴ |
| (ی) | ۰٫۱۷۹ | | | | ۱٫۰۰ | ۷٫۱۹ × ۱۰$^{-۵}$ | |

۲۱ـ۱۰. جذبهای زیر را برحسب درصد عبور بیان کنید.

*(الف) ۰٫۰۵۱۰ (د) ۰٫۲۶۱

(ب) ۰٫۹۱۸ *(هـ) ۰٫۴۸۵

*(ج) ۰٫۳۷۹ (و) ۰٫۷۰۲

۲۱ـ۱۱. داده‌های عبور زیر را به جذب تبدیل کنید.

*(الف) ٪۲۵٫۵ (د) ٪۳٫۵۸

(ب) ۰٫۵۶۷ *(هـ) ۰٫۰۸۵

*(ج) ٪۳۲٫۸ (و) ٪۵۳٫۸

*۲۱-۱۲. درصد عبور محلولی را محاسبه کنید که جذب آن دو برابر محلول در ۲۱-۱۰ است.
*۲۱-۱۳. جذب محلولهایی راکه عبور آنها نصف محلولهای در ۲۱-۱۱ است محاسبه کنید.
*۲۱-۱۴. عبور محلول حاوی ۴٫۴۸ ppm $KMnO_4$ در سلول ۱٫۰۰ cm در ۵۲۰ nm برابر ۰٫۳۰۹ است. ضریب جذب مولی $KMnO_4$ را محاسبه کنید.
۲۱-۱۵. بریلیم (II) کمپلکسی با استیل‌استون (جرم مولی برابر ۱۶۶٫۲) تشکیل می‌دهد. با توجه به اینکه عبور محلولی از ۱٫۳۴ ppm از بریلیم (II) چنانچه در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری در ۲۹۵ nm که طول‌موج ماکسیمم جذب است اندازه‌گیری شود، برابر ۵۵٫۷٪ است، ضریب جذب مولی را محاسبه کنید.
*۲۱-۱۶. ضریب جذب مولی کمپلکس $FeSCN^{2+}$ در ۵۸۰ nm که طول‌موج ماکسیمم جذب است، برابر $۷٫۰۰ \times ۱۰^{۳}$ L $cm^{-۱}$ $mol^{-۱}$ است. موارد زیر را محاسبه کنید.
(الف) جذب محلولی $۲٫۵۰ \times ۱۰^{-۵}$ M از کمپلکس را در ۵۸۰ nm دور سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری.
(ب) جذب محلولی راکه در آن غلظت کمپلکس دو برابر غلظت در (الف) است.
(ج) عبور محلول تشریح‌شده در (الف) و (ب) را
(د) جذب محلولی راکه عبور آن نصف عبور تشریح‌شده در (الف) است.
*۲۱-۱۷. ۲٫۵۰ mL از محلولی که حاوی ۳٫۸ ppm آهن (III) است با مقدار اضافی مناسبی از KSCN مورد عمل قرار می‌گیرد و تا ۵۰٫۰ mL رقیق می‌شود. جذب محلول حاصل در ۵۸۰ nm در سلول ۲٫۵۰ سانتیمتری چیست؟ (مسئلهٔ ۲۱-۱۶ را برای داده‌های ضریب جذب ببینید).
۲۱-۱۸. ضریب جذب مولی محلول حاوی کمپلکس تشکیل‌شده بین Bi(III) و تیواوره برابر $۹٫۳۲ \times ۱۰^{۳}$ L $cm^{-۱}$ $mol^{-۱}$ در ۴۷۰ nm است.
(الف) جذب محلول $۶٫۲۴ \times ۱۰^{-۵}$ M کمپلکس در ۴۷۰ nm در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری چیست؟
(ب) درصد عبور محلول تشریح‌شده در (الف) چیست؟
(ج) غلظت مولی کمپلکس در محلولی که جذب تشریح‌شده در (الف) را دارد و در ۴۷۰ nm در سلول ۵٫۰۰ سانتیمتری اندازه‌گیری شود چیست؟
*۲۱-۱۹. ضریب جذب مولی کمپلکس تشکیل‌شده بین Cu(I) و ۱، ۱۰-فنانترولین برابر $۶٫۹۴ \times ۱۰^{۳}$ L $cm^{-۱}$ $mol^{-۱}$ در ۴۳۵ nm (طول‌موج ماکسیمم جذب) است. موارد زیر را محاسبه کنید.
(الف) جذب محلول $۸٫۵۰ \times ۱۰^{-۵}$ M کمپلکس را، چنانچه در سلول ۱٫۰۰ cm در ۴۳۵ nm اندازه‌گیری شود.

(ب) درصد عبور محلول در (الف) را
(ج) غلظت محلولی راکه در سلول ۵ر۰۰ cm، جذبی برابر محلول در (الف) دارد.
(د) طول مسیر از درون محلولی $۳ر۴۰ \times ۱۰^{-۵}$ M از کمپلکس را که برای داشتن جذبی برابر جذب محلول در (الف) مورد نیاز است.

۲۱ـ۲۰. ثابت تعادل برای زوج اسید / باز مزدوج



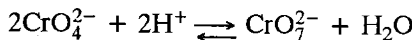
$$HIn + H_2O\ H_3O^+ + In^-$$

برابر $۸ر۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ است. با توجه به اطلاعات اضافی زیر

| گونه | ماکسیمم جذب | ضریب جذب مولی | |
|---|---|---|---|
| | nm | ۴۳۰ nm | ۶۰۰ nm |
| HIn | ۴۳۰ | $۸ر۰۴ \times ۱۰^{۳}$ | $۱ر۲۳ \times ۱۰^{۳}$ |
| $In^-$ | ۶۰۰ | $۰ر۷۷۵ \times ۱۰^{۳}$ | $۶ر۹۶ \times ۱۰^{۳}$ |

(الف) جذب در ۴۳۰ nm و ۶۰۰ nm را برای غلظتهای زیر شناساگر محاسبه کنید: $۳ر۰۰ \times ۱۰^{-۴}$M، $۲ر۰۰ \times ۱۰^{-۴}$M، $۱ر۰۰ \times ۱۰^{-۴}$M، $۰ر۵۰۰ \times ۱۰^{-۴}$M و $۰ر۲۵۰ \times ۱۰^{-۴}$M.
(ب) جذب را به صورت تابعی از غلظت شناساگر رسم کنید.

۲۱ـ۲۱. ثابت تعادل برای واکنش



$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons CrO_7^{2-} + H_2O$$

برابر $۴ر۲ \times ۱۰^{۱۴}$ است. ضرایب جذب مولی برای دو گونهٔ عمده در محلول $K_2Cr_2O_7$ به صورت زیر است.

| $\lambda$ | $\varepsilon_۱(CrO_4^{2-})$ | $\varepsilon_۲(Cr_2O_7^{2-})$ |
|---|---|---|
| ۳۴۵ | $۱ر۸۴ \times ۱۰^{۳}$ | $۱۰ر۷ \times ۱۰^{۲}$ |
| ۳۷۰ | $۴ر۸۱ \times ۱۰^{۳}$ | $۷ر۲۸ \times ۱۰^{۲}$ |
| ۴۰۰ | $۱ر۸۸ \times ۱۰^{۳}$ | $۱ر۸۹ \times ۱۰^{۲}$ |

چهار محلول توسط حل‌کردن $۴ر۰۰ \times ۱۰^{-۴}$، $۳ر۰۰ \times ۱۰^{-۴}$، $۲ر۰۰ \times ۱۰^{-۴}$، $۱ر۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ مول از $K_2Cr_2O_7$ در آب و رقیق‌کردن تا ۱ر۰۰ L با بافر pH = ۵ر۶۰

تهیه شد. مقادیر جذب نظری (سلولهای ۱٫۰۰ cm) برای هر محلول را به دست آورید و داده‌ها را برای (الف) ۳۴۵ nm؛ (ب) ۳۷۰ nm؛ (ج) ۴۰۰ nm رسم کنید.

## مراجع


1. American Chemical Society, *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 91.

2. D. J. Swinehart, *J. Chem. Educ*; **1972**, *32*, 333.

3. E. J. Meehan, in *Treatise on Analytical Chemistry,* 2nd ed., P. J. Elving, E. J. meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7, pp. 71-79. New York: Interscience, 1981.

4. M. G. Mellon, *Analytical Absorption Spectroscopy*, pp. 104-106. New York: Wiley, 1950.

5. S. F. Mason, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 1265.

# ۲۲

# کاربردهای طیف‌بینی جذب مولکولی

طیف‌بینی مولکولی مبتنی بر تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز به مقیاس وسیعی برای شناسایی و تعیین تعداد زیادی از گونه‌های معدنی، آلی و زیست‌شیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱]. طیف‌بینی جذبی فرابنفش / مرئی مولکولی عمدتاً برای تجزیهٔ کمّی استفاده می‌شود و یکی از متداولترین روشها در آزمایشگاههای شیمیایی و کلینیکی است. طیف‌بینی جذبی زیرقرمز ابزاری توانمند برای تعیین ساختار هم ترکیبات معدنی و هم ترکیبات آلی است. مضافاً این روش در حال حاضر نقش مهمی در تعیین کمّی آلاینده‌های محیطی دارد.

در این فصل ابتدا به توصیف دستگاههای طیف‌بینی جذب مولکولی با تأکید آنهایی که از تابش فرابنفش / مرئی استفاده می‌کنند، می‌پردازیم. سپس کاربرد آنها را برای تعیین ترکیبات معدنی، آلی و زیست‌شیمیایی شرح می‌دهیم.

## ۲۲ ـ الف. دستگاهها برای اندازه‌گیریهای جذب نوری

اجزای نوری شرح داده شده در بخش ۲۰ ـ ج به طرق متعددی برای تولید دو نوع دستگاه جهت اندازه‌گیریهای جذب تابش فرابنفش، مرئی و زیرقرمز ترکیب شده‌اند که عبارت‌اند از *طیف‌نورسنجها* و نورسنجها. در طیف‌نورسنجها از یک تکفامساز توری یا منشوری برای تأمین یک نوار باریک تابش جهت اندازه‌گیریها استفاده می‌شود. در مقابل، در نورسنجها از صافیهای جذب یا تداخلی برای این هدف استفاده می‌شود. اسپکتروفتومترها از این نظر برتری قابل ملاحظه‌ای دارند که طول‌موج مورد استفاده را می‌توان به طور پیوسته تغییر داد و کل طیفهای جذبی را ثبت کرد. فتومترها از لحاظ سادگی، استحکام و مخارج کم برتری دارند. در اینجا توجه خود را بیشتر بر اسپکتروفتومترها متمرکز می‌سازیم.

**فتومترها برای انتخاب طول‌موج فیلترها را به‌کار می‌برند. در اسپکتروفتومترها برای این هدف از توری یا منشور استفاده می‌شود.**

## ۲۲ الف ـ ۱. اسپکتروفتومترهای فرابنفش / مرئی

چندین دو جین الگو از اسپکتروفتومترها توسط کارخانجات سازنده دستگاهها به بازار عرضه می‌شود. بعضی فقط برای ناحیهٔ مرئی طراحی شده‌اند. برخی دیگر گسترهٔ ۱۸۰ تا ۲۰۰ nm در فرابنفش تا کل ناحیهٔ مرئی تا ۷۵۰ یا ۸۰۰ nm را دربر می‌گیرند. تعداد معدودی از دستگاهها می‌توانند گسترهٔ فرابنفش / مرئی و همچنین ناحیه زیرقرمز نزدیک تا حدود تقریباً ۳۰۰۰ nm را بپوشانند.

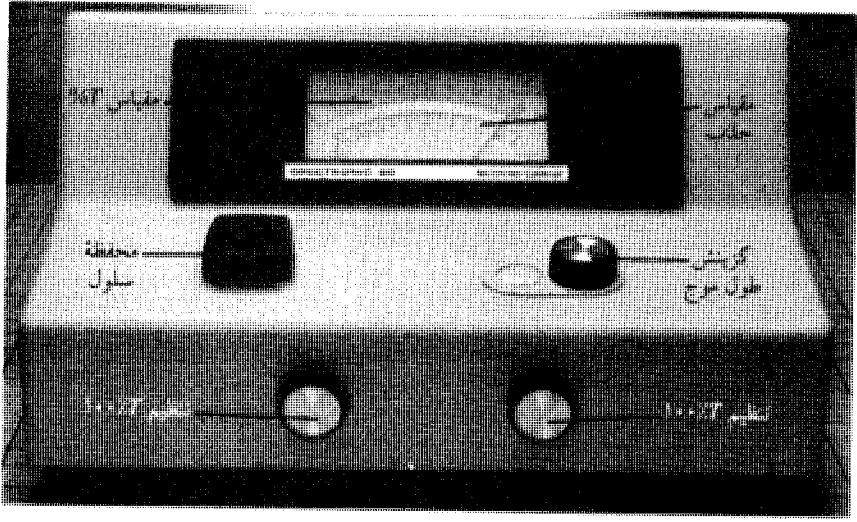
### دستگاههای تک پرتوی

طرح یک اسپکتروفتومتر ساده و ارزان اسپکترونیک ۲۰ که برای ناحیهٔ مرئی طیف طراحی شده است، در شکل ۲۲ـ۱ نشان داده شده است. شکل اولیهٔ این دستگاه ابتدا در اواسط ۱۹۵۰ به بازار عرضه شد ولی در حال حاضر شکلهای اصلاح‌شدهٔ نشان داده شده در این شکل تولید می‌شود و به مقیاس وسیعی به فروش می‌رسد. این دستگاه در حال حاضر بیش از هر الگوی دیگر اسپکتروفتومتر در دنیا مورد استفاده قرار می‌گیرد.

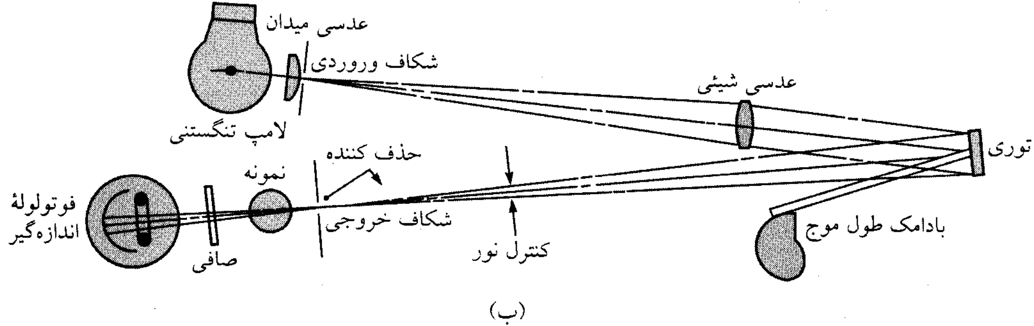
اسپکترونیک ۲۰ به یک منبع نور با رشتهٔ تنگستن که با یک منبع توان پایدار کار می‌کند، مجهز است. شدت تابش لامپ به اندازه کافی برای تولید داده‌های جذبی تکرارپذیر ثابت است. تابش از منبع از درون یک شکاف ثابت عبور می‌کند و به سطح یک توری بازتابان می‌رسد. سپس تابش پراشیده از شکاف خروجی عبور کرده و پس از عبور از سلول استوانه‌ای نمونه یا مرجع به فوتولوله می‌رسد. علامت الکتریکی تقویت‌شده حاصل از آشکارساز یک سنجهٔ با مقیاس ۵۱/۲ اینچی را که برحسب درصد عبور خطی است به حرکت درمی‌آورد؛ صفحهٔ مقیاس همچنین با مقیاس لگاریتمی برحسب جذب مدرج شده است.

اسپکترونیک ۲۰ به یک *بستاور* مجهز است، پرده‌ای است که هنگام خارج‌کردن کووت از نگهدارندهٔ آن به طور خودکار بین باریکه و آشکارساز قرار می‌گیرد. وسیله کنترل‌کنندهٔ نور شامل یک شکاف V شکل است که به درون باریکه وارد و یا از آن خارج می‌شود تا شدت باریکه‌ای را که روی فوتولوله می‌افتد کنترل کند (شکل ۲۲ـ۲ را ببینید).

برای به دست آوردن درصد عبور، ابتدا عقربهٔ سنجه در حالی‌که محفظهٔ نمونه خالی است و بستاور جلوی باریکه را طوری مسدود می‌کند که هیچ تابشی به آشکارساز نمی‌رسد، صفر می‌شود. این عمل *استانداردکردن یا تنظیم* $T$٪ ۰ نامیده می‌شود، سپس سلول حاوی شاهد به داخل محفظهٔ نگهدارندهٔ سلول واردشده و عقربه با تنظیم موقعیت شکاف کنترل نور و بنابراین

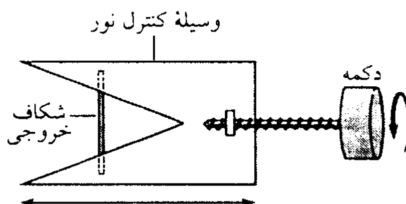


(الف)




(ب)

**شکل ۲۲ـ۱.** اسپکتروفتومتر اسپکترونیک ۲۰ (ب) نمودار نوری آن




**شکل ۲۲ـ۲.** نمایش انتهای شکاف خروجی اسپکتروفتومتر اسپکترونیک ۲۰ نشان داده شده در شکل ۲۲ـ۱ که وسیلهٔ کنترل نور را نشان می‌دهد.

با مقدار نور رسیده به آشکارساز، به نشانهٔ ٪۱۰۰ $T$ آورده می‌شود. این تنظیم را استانداردکردن یا تنظیم ٪۱۰۰ $T$ می‌نامند. در نهایت، نمونه در محفظهٔ سلول قرار داده شده، و درصد عبور یا جذب مستقیماً از صفحهٔ سنجه خوانده می‌شود.

گستره طیفی اسپکترونیک ۲۰ از ۳۴۰ تا ۶۲۵ nm است (یک فوتولولهٔ فرعی این گستره را به ۹۵۰ nm افزایش می‌دهد). خصوصیات دیگر این دستگاه شامل *پهنای نوار* مؤثر ۲۰ nm و صحت طول‌موج ۲٫۵ nm ± است.

---

**تنظیم ٪۰ $T$ و ٪۱۰۰ $T$ باید فوراً قبل از هر اندازه‌گیری عبور یا جذب انجام شود.**

**برای کسب اندازه‌گیریهای عبور تکرارپذیر، لازم است که توان تابشی منبع طی زمان تنظیم ٪۱۰۰ $T$ و زمان خواندن ٪ $T$ از روی سنجه ثابت باقی بماند.**

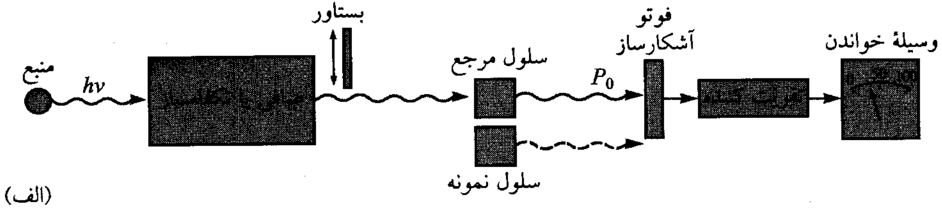
---

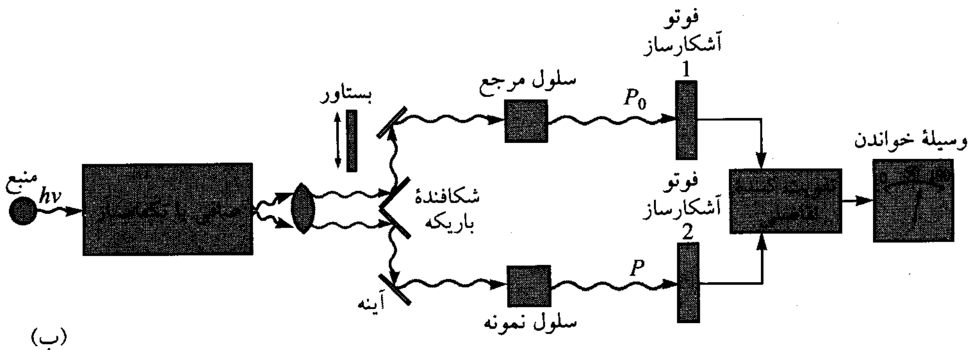
دستگاههای تک پرتوی مانند اسپکترونیک ۲۰، برای اندازه‌گیریهای جذبی کمّی در یک طول‌موج تک بسیار مناسب‌اند. مزیتهای مشخصهٔ این دستگاه عبارت‌اند از، سادگی دستگاهوری، مخارج کم و آسانی تعمیر و نگهداری آن.

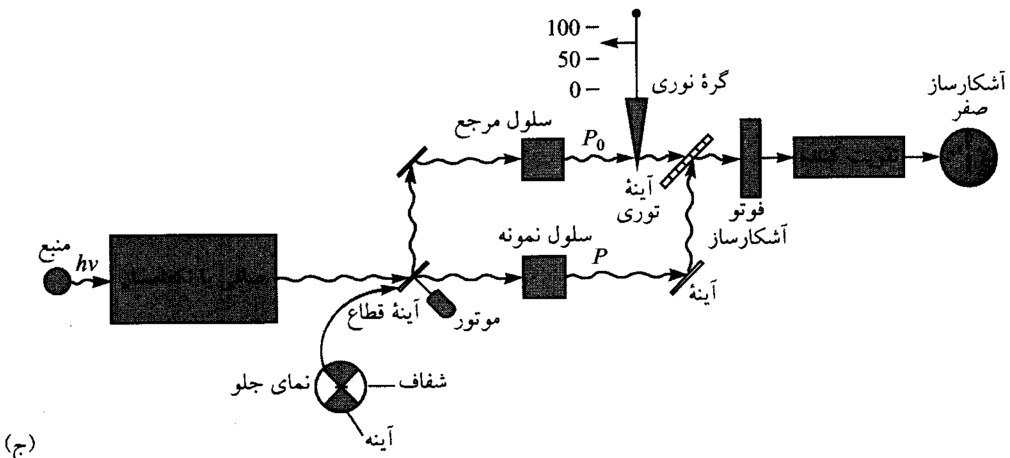
دستگاههای تک پرتوی برای اندازه‌گیریهای هم در ناحیهٔ فرابنفش و هم مرئی توسط سازندگان دستگاهی مختلف عرضه می‌شود. حد پایینی گسترهٔ طول‌موج برای این دستگاهها ۱۹۰ تا ۲۱۰ nm و حد بالای آن از ۸۰۰ تا ۱۰۰۰ nm است. تمام این دستگاهها به لامپهای تنگستن و دوتریم یا هیدروژن تعویض‌پذیر مجهزند. اکثر این دستگاهها فوتو تکثیرکننده را به عنوان آشکارساز و توری را برای پاشاندن تابش به‌کار می‌گیرند. برخی از این دستگاهها به وسایل قرائت رقمی مجهزند؛ برخی دیگر سنجه‌های بزرگ را به‌کار می‌گیرند. گسترهٔ قیمت این دستگاهها از ۲۰۰۰ $ تا ۸۰۰۰ $ است.

## دستگاههای دو پرتوی

بسیاری از فتومترها و اسپکتروفتومترهای جدید بر اساس طرح دو پرتوی استوارند. یک دستگاه دو پرتوی که در آن دو باریکه در فضا به وسیلهٔ یک آینهٔ V شکل به‌نام شکافندهٔ باریکه تشکیل می‌شود در شکل ۲۲ـ۳ ب نشان داده شده است. باریکه از داخل محلول شاهد عبور و به یک فوتو آشکارساز برخورد می‌کند، و حال آنکه دومی به طور همزمان از داخل نمونه عبور کرده و




**شکل ۲۲ـ۳.** طرحهای دستگاه برای فتومترها و اسپکتروفتومترها: (الف) دستگاه تک‌پرتوی؛ (ب) دستگاه دو پرتوی با باریکه‌های جداشده در فضا؛ (ج) دستگاه دوپرتوی باریکه‌های جداشده در زمان

به یک فوتو آشکارساز جفت و جورشدهٔ دوم می‌رسد. دو خروجی تقویت‌شده، و نسبت آنها (یا لگاریتم نسبت آنها) به طور الکترونیکی تعیین و روی وسیلهٔ خواندن و یا نگارهٔ ثبات نشان داده می‌شود. با دستگاههای دستی، اندازه‌گیری یک عمل دو مرحله‌ای است: اول، تنظیم صفر با قراردادن یک بستاور بین گزینشگر و شکافندهٔ باریکه انجام می‌شود. دوم، بستاور بازشده و عبور یا جذب مستقیماً از روی سنجه خوانده می‌شود.

---

**دستگاههای دو پرتوی یا دو پرتوی در فضا یا دو پرتوی با زمان هستند.**

---

نوع دوم دستگاه دو پرتوی در شکل ۲۲ـ۳ج نشان داده شده است. در اینجا باریکه‌ها با زمان توسط آینهٔ قطاع چرخانی جدا می‌شوند که کل باریکهٔ حاصل از تکفامساز را ابتدا به داخل سلول مرجع و سپس به داخل سلول نمونه هدایت می‌کند. تپهای تابش به‌وسیلهٔ آینه قطاع دیگری دو مرتبه ترکیب می‌شوند که یک تپ را به آشکارساز عبور می‌دهد و دیگری را باز می‌تاباند. همان‌طور که در شکل ۲۲ـ۳ ج با نماد «نمای جلو» نشان داده شده است، آینه قطاع که با موتور حرکت می‌کند، از قطعات مدور تشکیل شده است که نصف آنها آینه‌ای و نصف دیگر شفاف است. بخشهای کلوچه‌ای شکل به وسیلهٔ قابهایی از یک فلز سیاه‌شده در جای خود نگهداری می‌شوند و متناوباً باریکه را قطع و از رسیدن آن به آشکارساز جلوگیری می‌کنند. مدار آشکارساز برای استفاده از این تناوبها جهت انجام تنظیم $T$٪ ۰ برنامه‌ریزی شده است.

دستگاه نشان داده شده در شکل ۲۲ـ۳ج از نوع صفر است که در آن باریکهٔ عبورکرده از داخل حلال تضعیف می‌شود تا شدت آن معادل شدت باریکهٔ عبورکرده از نمونه شود. تضعیف در این طرح با یک گوهٔ نوری انجام می‌شود که عبور آن به طور خطی در امتداد طول آن کاهش می‌یابد. بنابراین، نقطهٔ صفر با حرکت‌دادن گوه در داخل باریکه به دست می‌آید و این موقعی است که دو تپ الکتریکی نشان داده شده به وسیلهٔ آشکارساز صفر، یکسان باشند. سپس عبور (یا جذب) مستقیماً از عقربهٔ متصل به گوه خوانده می‌شود.

---

**منبع نور و الکترونیک آشکارساز در دستگاههای دو پرتوی لازم نیست به اندازهٔ دستگاههای تک پرتوی پایدار باشند، زیرا در اولی تنظیم $T$٪۰ و $T$٪۱۰۰ تقریباً به‌طور همزمان با اندازه‌گیری $T$ انجام می‌شود.**

---

دستگاههای دو پرتوی این برتری را دارند که قادرند تمام تغییرات بجز نوسانات با کوتاهترین مدت در خروجی تابشی منبع و همچنین سوق در آشکارساز و تقویت‌کننده را جبران کنند. اینها همچنین تغییرات وسیع در شدت منبع با تغییر طول را جبران می‌کنند (شکلهای

۲۰ـ۶ب و ۲۰ـ۸ را ببینید). به‌علاوه، دستگاههای دو پرتوی برای ثبت پیوستهٔ طیفهای عبور یا جذب بسیار مناسب‌اند. در نتیجه اغلب دستگاههای ثبات فرابنفش و مرئی جدید دو پرتوی‌اند (معمولاً با زمان). بسیاری از اسپکتروفتومترهای زیرقرمز نیز بر این اساس طراحی شده‌اند.

## دستگاههای چند کانالی

طیف‌سنجهای چند کانالی یا آرایه دیودی، محصولات فن‌آوری نور الکترونیکی جدید هستند که امکان ثبت سریع کل طیف ناحیه فرابنفش یا مرئی را فراهم کنند. قلب این دستگاهها آرایه‌ای از چند صد آشکارساز دیود سیلیسیمی (صفحهٔ ۶۰۸) است که روی یک تراشهٔ سیلیسیمی تک در شکل ۲۲ـ۴ نشان داده شده است، مجاور یکدیگر ساخته شده‌اند. نوعاً طول این تراشه‌ها ۱ تا ۶ cm و پهنای هر دیود ۰٫۰۱۵ تا ۰٫۰۵۰ mm است. همچنین تراشه حاوی یک خازن و یک کلید الکترونیکی برای هر دیود است. یک ثبات مبدلهٔ رانده‌شده با کامپیوتر متناوباً هر کلید را به طور لحظه‌ای می‌بندد که باعث می‌شود هر خازن تا ۵V− باردار شود. تابش برخوردکننده به سطح دیود باعث تخلیهٔ جزئی خازن مربوط می‌شود. این بار تلف‌شده طی سیکل بعدی جبران می‌شود. جریان حاصل از این باردارشدن که متناسب با توان تابش است، تقویت رقمی و در حافظهٔ کامپیوتر ذخیره می‌شود. با قراردادن یک یا دو عدد از این آرایه‌های دیودی در امتداد سطح کانونی یک تکفامساز توری‌دار، کل طول‌موجها را می‌توان به طور همزمان نظارت و داده‌ها را برای کل یک طیف جمع‌آوری و در یک ثانیه یا کمتر ذخیره کرد.

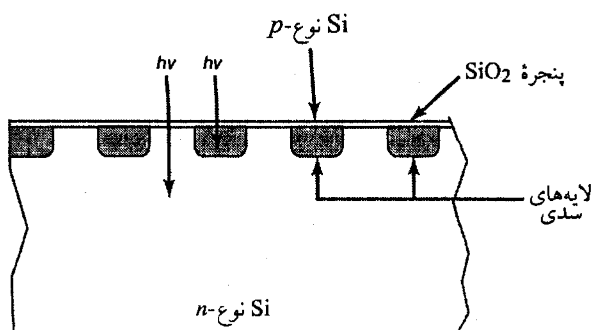
نمودار نوری یک طیف نورسنج فرابنفش / مرئی چندکانالی نوعی در شکل ۲۲ـ۵ نشان داده شده است. به علت تعداد کم اجزای نوری، کارایی تابشی آن در مقایسه با طیف نورسنجهای متداول خیلی بیشتر است. در نتیجه، یک لامپ دوتریم تک می‌تواند به عنوان منبع نه تنها برای ناحیهٔ فرابنفش، بلکه برای ناحیهٔ مرئی (تا ۸۲۰ nm) به‌کار رود. تابش بعد از عبور از درون حلال یا محلول آنالیت، روی یک شکاف ورودی متمرکزشده و سپس به سطح یک توری باز تابان می‌رسد. آشکارساز یک آرایهٔ دیودی متشکل از ۳۱۶ عنصر، هر یک به اندازهٔ ۰٫۵mm × ۱۸ است. پاشندگی توری و اندازهٔ عناصر دیودها به نحوی است که تفکیک ۲ nm در طول تمام ناحیهٔ طیفی به دست می‌آید. از آنجا که این سیستم هیچ قسمت متحرکی ندارد، تکرارپذیری

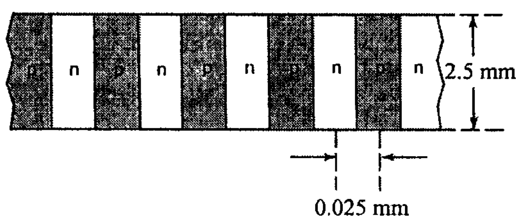
---

**عکس آشکارسازهای آرایهٔ دیودی در تصویر رنگی شمارهٔ ۱۹ نشان داده شده است.**

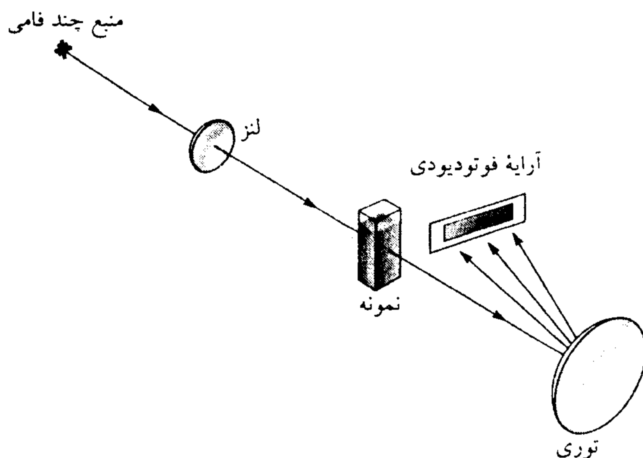
**آشکارساز در طیف‌سنج HP ۸۴۵۲A نشان داده شد در شکل ۲۲ـ۵ شامل ۳۱۶ آشکارساز دیودی مجزاست؛ هر یک از این دیودها به خازن و کلید قطع و وصل خود متصل است و تماماً روی یک تراشهٔ سیلیسیمی تک ساخته شده‌اند.**

---




**شکل ۲۲-۴.** یک آشکارساز آرایه دیودی خطی بایاس معکوس: (الف) سطح مقطع؛ (ب) نما از بالا




**شکل ۲۲-۵.** نمودار یک طیف نورسنج چند کانالی مبتنی بر توری و آشکارساز فوتودیودی

طول‌موج از یک پویش به پویش دیگر فوق‌العاده زیاد است.

برای یک پویش از ۲۰۰ تا ۸۲۰ nm با این دستگاه یک ۱ر۰ ثانیه زمان لازم است. به هرحال، به منظور بهبود دقت اندازه‌گیری، طیفها معمولاً برای یک ثانیه یا بیشتر پویش‌شده و اطلاعات در حافظهٔ کامپیوتر برای متوسط‌گیری بعدی جمع‌آوری می‌شود. با چنین زمان پرتودهی کم، تجزیهٔ نوری نمونه علی‌رغم قرارگرفتن نمونه بین منبع و تکفامساز، به حداقل می‌رسد. پایداری منبع و سیستم الکترونیکی به نحوی است که علامت حاصل از حلال ($100\%T$) را باید تنها هر پنج تا ده دقیقه مشاهده و ذخیره‌کرد.

اسپکتروفتومتر نشان داده شده در شکل ۲۲ـ۵ به نحوی طراحی شده است که می‌تواند به بیشتر سیستمهای کامپیوتر شخصی متصل شود. قیمت این دستگاه (بدون کامپیوتر) حدود ۷۰۰۰ تا ۹۰۰۰ دلار است.

## ۲۲ الف ـ ۲. طیف نورسنج زیرقرمز

دو نوع طیف‌سنج در طیف‌بینی زیرقرمز وجود دارد: پاشنده و تبدیل فوبه.

### دستگاههای پاشنده

دستگاههای زیرقرمز پاشنده با اسپکتروفتومتر دو پرتو نشان داده شده در شکل ۲۲ـ۳ ج در موقعیت محل سلول نسبت به تکفامساز تفاوت دارند. در اغلب دستگاههای فرابنفش / مرئی، سلولها بین تک رنگ‌کننده و آشکارساز قرار می‌گیرند تا از تجزیهٔ نورشیمیایی که ممکن است در اثر نوردهی نمونه‌ها با توان کامل منبع روی دهد، جلوگیری می‌شود. در مقابل، تابش زیرقرمز، به اندازهٔ کافی پرانرژی نیست که بتواند تجزیهٔ نوری را انجام دهد؛ لذا محفظهٔ سلول می‌تواند بین منبع و تک رنگ‌کننده باشد. این آرایش دارای این برتری است که هر تابش پراکندهٔ تولیدشده‌ای در محفظهٔ سلول، تا حد زیادی می‌تواند به وسیلهٔ تک رنگ‌کننده حذف شود.

همان‌طور که در بخش ۲۰ ج نشان داده شد، اجزای سازندهٔ دستگاههای زیرقرمز از نظر جزئیات با دستگاههای فرابنفش و مرئی تفاوت زیادی دارند. بنابراین، منابع زیرقرمز به جای لامپ دوتریم یا تنگستن جامدات گرما داده شده‌اند، توریهای زیرقرمز در مقایسه با توریهای لازم برای تابش فرابنفش / مرئی خشن‌ترند، و آشکارسازهای زیرقرمز به جای فوتون به گرما جواب می‌دهند. به علاوه، اجزای دستگاههای زیرقرمز از نمکهای پرداخت‌شده مانند سدیم‌کلرید یا پتاسیم برمید ساخته شده‌اند.

### دستگاههای تبدیل فوریه

موقعی که اولین بار اسپکترومترهای تبدیل فوریهٔ زیرقرمز در اوایل ۱۹۷۰ به بازار عرضه شد،

حجیم و گرانقیمت بودند (بیشتر از ۱۰۰۰۰۰ دلار) و به‌تنظیم مکانیکی مکرر نیاز داشتند. به این دلایل، استفاده از آنها به کاربردهای ویژه‌ای محدود می‌شد که در آنها مشخصات منحصر به فرد (سرعت زیاد، تفکیک بالا، حساسیت زیاد و دقت و صحت بی‌نظیر طول‌موج) لازم بود. هم‌اکنون اندازهٔ اسپکترومترهای تبدیل فوریه به مقیاس آزمایشگاهی کاهش یافته است، اعتمادپذیرند و نگهداری آنها آسان است. علاوه بر این، قیمت الگوهای ساده‌تر به نحوی کاهش یافته که در حال رقابت با تقریباً ساده‌ترین دستگاههای پاشنده‌اند. به این دلایل، در اکثر آزمایشگاهها دستگاههای تبدیل فوریهٔ زیرقرمز کلاً جایگزین دستگاههای پاشنده شده‌اند.

دستگاههای تبدیل فوریه هیچ عنصر پاشنده‌ای ندارند و تمام طول‌موجها به طور همزمان آشکارسازی و اندازه‌گیری می‌شوند. برای به دست آوردن توان تابش به صورت تابعی از طول‌موج، لازم است علامت منبع طوری مدوله شود که بتوان آن‌را با تبدیل فوریه که یک عمل ریاضی است و به یک کامپیوتر با سرعت زیاد نیاز دارد، رمزگشایی کرد. نظریهٔ اندازه‌گیریهای تبدیل فوریه خارج از محدودهٔ این کتاب است [۲].

---

**بجز ارزانترین طیف‌سنجها، دستگاههای جدید زیرقرمز از نوع تبدیل فوریه‌اند.**

---

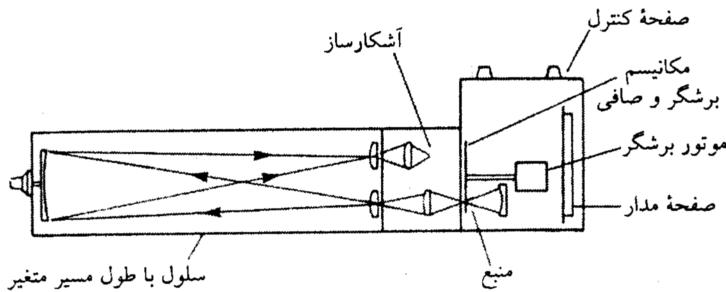
## ۲۲ الف ـ ۳. نورسنجها

نورسنجهایی که تابش فرابنفش، مرئی، یا زیرقرمز را برای هدفهای مختلفی به‌کار می‌گیرند، به بازار عرضه می‌شوند. بیشترین کاربرد متداول آنها مربوط به نظارت مایعات و گازها در واحدهای صنعتی است، جایی که سادگی، مقاوم‌بودن و سهولت نگهداری آنها امتیازی است. نورسنجها همچنین در کاربردهایی که در آنها حمل دستی مهم است، استفاده می‌شوند. در نهایت، نورسنجها اغلب به علت فشردگی و سادگی، به عنوان آشکارساز در کروماتوگرافی مایع به‌کار گرفته می‌شوند. جایی که خلوص طیفی بالا مهم نباشد (که اغلب مهم نیست)، صحت و دقت اندازه‌گیری با فتومترها تقریباً در حدود اسپکتروفتومترهاست. معایب نورسنجها عبارت از تطبیق‌پذیری کمتر آنها، عدم توانایی آنها برای تولید کل طیفها و پهنای نوار مؤثر پهنتر آنها.

**نکتهٔ ۲۲ـ۱**

**فتومترهای زیرقرمز برای تعیین روزمرهٔ آلاینده‌های جوّی**

نمودار نوری یک فتومتر زیرقرمز که برای تعیین کمّی روزمرهٔ آلاینده‌های آلی در جوّ طراحی شده است، در شکل ۲۲ـالف آمده است. منبع متشکل از یک میلهٔ سرامیکی پیچیده‌شده با سیم نیکروم و ترانسدیوسر یک آشکارساز پیروالکتریکی است. فیلترهای تداخلی متنوعی که در گسترهٔ از ۳۰۰۰ تا $750\ cm^{-1}$ یا ۳٫۳ تا ۱۳$\mu m$ تابش را عبور




**شکل ۲۲ـالف.** تجزیه‌گر گازی زیرقرمز قابل حمل برای آلاینده‌های هوا

می‌دهد، در دسترس‌اند؛ هر کدام برای تعیین ترکیب ویژه‌ای طراحی شده است. صافیها به‌سهولت تعویض‌پذیرند. نمونه‌های گازی به وسیله پمپی که با باتری کار می‌کند، به داخل سلول وارد می‌شوند. طول مسیر سلول همان‌طور که نشان داده شده است، ۰٫۵ m است؛ یک سری آینهٔ بازتابان (نشان داده نشده است) افزایش طول سلول را تا ۲۰٫۵ m، با نموهای ۰٫۵ متری ممکن می‌سازد. این خاصیت به مقیاس وسیعی باعث افزایش گسترهٔ غلظتی دستگاه می‌شود.

حساسیت گزارش‌شدهٔ فتومتر در حدود چنددهم ppm برای اجسامی مانند آکریلونیتریل، هیدروکربنهای کلردارشده: کربن مونوکسید، فسژن و هیدروژن سیانید است.

# ۲۲ ب. طیف نورسنجی و نورسنجی فرابنفش / مرئی

از آنجا که طیف بیشتر ترکیبات در محلول متشکل از یک یا حداکثر تعداد معدودی پیک پهن بدون ساختار ظریف است که برای شناسایی مطمئن مورد نیاز است، لذا کاربردهای کیفی طیف‌بینی فرابنفش / مرئی محدود است. در مقابل، این روش یکی از توانمندترین و متداولترین وسایل برای اندازه‌گیریهای کمّی است [۳]. مشخصات مهم طیف نورسنجی و فرابنفش / مرئی عبارت‌اند از کاربردپذیری وسیع برای سیستمهای آلی، معدنی، و زیست‌شیمیایی؛ حساسیت خوب؛ حدود آشکارسازی از $10^{-4}$ تا $10^{-7}$ M؛ گزینش‌پذیری متوسط تا زیاد؛ صحت و دقت معقول (خطاهای نسبی در گسترهٔ ٪۱ تا ٪۳ و با تکنیکهای ویژه، تا کمتر از چند دهم درصد)؛ و سرعت و راحتی کار. علاوه بر این، روشهای طیف نورسنجی به‌آسانی خودگردان می‌شوند.

---

**مهمترین کاربرد طیف نورسنجی فرابنفش / مرئی کمّی است، در حالی‌که برای طیف نورسنجی زیرقرمز، کاربرد کیفی است.**

---

---

**بسیاری از دستگاههای تجزیه‌ای خودگردان براساس اندازه‌گیریهای نورسنجی و طیف نورسنجی استوارند.**

---

## ۲۲ ب ـ ۱. دامنهٔ کاربرد

کاربردهای روش طیف نورسنجی مولکولی متعدد و متغیر است. خواننده می‌تواند اطلاعاتی راجع به دامنهٔ طیف نورسنجی با مطالعه مقالات مروری در سالانهٔ منتشره در مجله شیمی تجزیه [۴] و همچنین تک نگاشتهای راجع به این موضوع به دست آورد [۵].

### کاربرد در گونه‌های جاذب

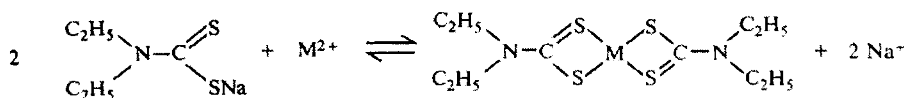
بسیاری از گروههای رنگساز معمول آلی در جدول ۲۱ـ۲ نشان داده شده است. تعیین ترکیبات آلی حاوی یک یا بیشتر از این گروهها با طیف نورسنجی امکانپذیر است؛ بسیاری از این گونه کاربردها را می‌توان در نوشتارها مشاهده کرد.

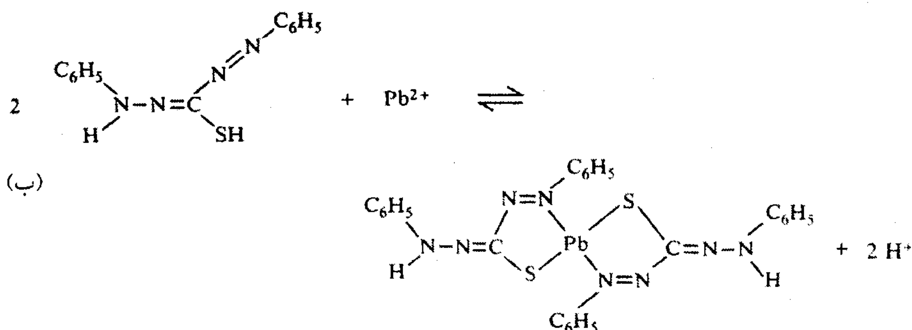
تعدادی از ترکیبات معدنی نیز جذب می‌کنند. همان‌طورکه قبلاً اشاره شد، بسیاری از یونها فلزات واسطه و کمپلکسهای آنها در محلول رنگی‌اند و لذا می‌توان آنها را با اندازه‌گیری طیف نورسنجی تعیین کرد. علاوه بر این، گونه‌های دیگری مانند یونهای نیتریت، نیترات و کرومات، اکسیدهای نیتروژن، هالوژنهای عنصری و اوزون پیکهای جذبی مشخصه نشان می‌دهند.

### کاربرد در گونه‌های ناجاذب

بسیاری از آنالیتهای ناجاذب هم معدنی و هم آلی را می‌توان به طریقهٔ نورسنجی با واکنش‌دادن آنها با واکنشگرهای رنگسازی که محصولاتی تولید می‌کنند که در ناحیهٔ فرابنفش و مرئی قویاً جذب دارند، تعیین کرد. موفقیت کاربرد چنین واکنشگرهای رنگسازی معمولاً به تکامل واکنش آنها با آنالیت بستگی دارد.

واکنشگرهای معدنی نوعی عبارت‌اند از: یون تیوسیانات برای آهن، کبالت، و مولیبدن؛ آنیون هیدروژن پروکسید برای تیتانیم و انادیم و کروم؛ یون یدید برای بیسموت، پالادیم و تلوریم. واکنشگرهای آلی که کمپلکسهای رنگی پایدار با کاتیونها تشکیل می‌دهند از اهمیت بیشتری برخوردارند. مثالهایی متداول عبارت‌اند از دی‌اتیل‌دی‌تیوکاربامات برای مس، دی‌فنیل ـ تیوکاربازون برای سرب، ۱، ۱۰ ـ فنانترولین برای آهن و دی‌متیل‌گلی‌اکسیم برای نیکل. واکنش تشکیل رنگ برای دو واکنشگر اول در شکل ۲۲ـ۶ نشان داده شده است. ساختار کمپلکس ۱، ۱۰ ـ فنانترولین با آهن (II) در صفحهٔ ۴۵۹ نشان داده شده است، واکنش نیکل (II) با دی‌متیل گلی‌اکسیم برای تشکیل یک رسوب قرمز در صفحهٔ ۱۷۳ آمده است. در کاربرد این واکنشگر برای تعیین نیکل به روش نورسنجی، محلول آبی از این کاتیون با عامل کی‌لیت‌ساز حل‌شده در یک




**شکل ۲۲-۶.** واکنشگرهای کی‌لیت‌ساز نوعی برای جذب: (الف) دی‌اتیل دی‌تیوکاربامات؛ (ب) دی‌فنیل - تیوکاربازون

حلال آلی امتزاج‌ناپذیر استخراج می‌شود. جذب محلول آلی قرمز روشن این کمپلکس به عنوان معیاری از غلظت کاتیون عمل می‌کند.

واکنشگرهای دیگری موجودندکه با گروههای عاملی آلی واکنش می‌کنند تا رنگهایی تولید کنندکه برای تجزیه کمّی مفیدند. مثلاً، رنگ قرمز کمپلکسهای ۱ به ۱، تشکیل‌شده بین الکلهای آلیفاتیک با وزن مولکولی کم و سریم (IV) را می‌توان برای اندازه‌گیری کمّی چنین الکلهایی به‌کار برد.

**صدها واکنشگر کی‌لیت‌ساز برای تعیین غلظت کاتیونهای مختلف معدنی ابداع شده است.**

## ۲۲ ب - ۲. جزئیات روش کار

اولین مرحله در هر روش نورسنجی یا طیف نورسنجی، یافتن شرایطی است که یک رابطهٔ تکرارپذیر (ترجیحاً خطی) بین جذب و غلظت آنالیت به دست دهند.

### انتخاب طول‌موج

برای به دست آوردن ماکسیمم حساسیت، اندازه‌گیریهای جذب اسپکتروفتومتری معمولاً در طول‌موجی که منطبق با یک پیک جذبی است انجام می‌شود، زیرا حساسیت (تغییر در جذب به

ازای یک واحد غلظت) در این نقطه بیشترین است. به علاوه، منحنی جذب در ماکسیمم معمولاً مسطح است که به پیروی خوبی از قانون بیر (شکل ۲۱-۵ را ببینید) و عدم قطعیت کمتر حاصل از شکست در تکرار دقیق نشانش طول‌موج دستگاه منجر می‌شود.

**معمولاً یک طول‌موج پیک برای اندازه‌گیریهای طیف نورسنجی کمّی به‌کار برید.**

## متغیرهای مؤثر بر جذب

متغیرهای متداولی که بر طیف جذبی یک جسم تأثیر می‌گذارند عبارت‌اند از نوع حلال، pH محلول، دما، غلظتهای بالای الکترولیت و حضور اجسام تداخل‌کننده. آثار این متغیرها را باید دانست و شرایط تجزیه را طوری انتخاب کرد که جذب آنالیت تحت تأثیر تغییرات جزئی و غیرقابل کنترل قرار نگیرد.

## تمیزکردن و دستکاری سلولها

تجزیهٔ طیف نورسنجی دقیق به سلولهای باکیفیت بالای جفت و جور شده نیاز دارد. این سلولها باید به طور منظم نسبت به یکدیگر برای آشکارسازی تفاوتهایی که می‌توانند از خراشها، حک‌شدگی و فرسودگی ناشی شود، درجه‌بندی شوند. به‌کارگیری روشهای مناسب برای تمیزکردن سلولها از اهمیت یکسانی برخوردار است.

**دریچه‌های نوری سلولها را لمس نکنید، زیرا مشخصات عبور آنها می‌تواند به‌وسیلهٔ اثر انگشتان تغییر کند.**

**هرگز سلولها را در گرمخانه خشک نکنید.**

**جذب اندازه‌گیری‌شدهٔ یک محلول تا حدی از یک دستگاه به دستگاه دیگر تفاوت دارد. بنابراین، اندازه‌گیری هرگز *نباید* مبتنی بر ضریب جذب مولی در نوشتارها باشد.**

## تعیین رابطه بین جذب و غلظت

استانداردهای درجه‌بندی برای یک آنالیز فتومتری یا اسپکتروفتومتری تا حد ممکن باید با ترکیب کلی نمونه‌های واقعی نزدیک باشند و گسترهٔ مناسبی از غلظتهای آنالیت را دربرگیرند. به‌ندرت، می‌توان فرض کرد که از قانون بیر پیروی می‌شود و تنها یک استاندارد را برای تعیین ضریب جذب مولی به‌کار برد. نتایج یک تجزیهٔ مبتنی بر مقادیر ضریب جذب مولی در نوشتارها حتی از صحّت کمتری برخوردارند.

## روش افزایش استاندارد

ساخت استانداردهایی که شباهت بسیار زیادی از لحاظ ترکیب شیمیایی با نمونه داشته باشند، اگر ناممکن نباشد، بسیار دشوار است. تحت چنین شرایطی، روش افزایش استاندارد می‌تواند مفید باشد. در این روش، مقدار معلومی از آنالیت به حجم دومی از نمونه اضافه می‌شود. در صورتی‌که از قانون بیر پیروی شود (که این باید به‌طور تجربی تأکید شود)، تفاوت در جذب برای محاسبه غلظت آنالیت در نمونه مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای جزئیات بیشتر راجع به روش افزایش استاندارد صفحهٔ ۷۱۴ را ببینید.

## مثال ۲۲-۱

کارهای لازم روی یک نمونه ۲٫۰۰ میلی‌لیتری از ادرار با افزایش واکنشگری که با فسفات رنگ تولید می‌کند انجام شد و سپس نمونه تا حجم ۱۰۰ mL رقیق گردید. اندازه‌گیری فتومتری برای فسفات در یک حجم ۲۵٫۰ میلی‌لیتری جذبی برابر ۰٫۴۲۸ به دست داد. افزایش ۱٫۰۰ mL از یک محلول حاوی ۰٫۰۵۰۰ mg از فسفات به یک حجم ۲۵٫۰ میلی‌لیتری دیگر، جذبی معادلی ۰٫۵۱۷ تولید کرد. با استفاده از این داده‌ها، میلی‌گرمهای فسفات در هر میلی‌لیتر از نمونه را محاسبه کنید.

جذب مربوط به اندازه‌گیری دوم باید برای رقت تصحیح شود.

بنابراین،

$$\text{جذب تصحیح‌شده} = ۰٫۵۱۷ \times \frac{۲۶٫۰\ \mathrm{mL}}{۲۵٫۰\ \mathrm{mL}} = ۰٫۵۳۸$$

$$\text{جذب مربوط به } ۰٫۰۵۰۰\ \mathrm{mg} \text{ فسفات} = ۰٫۵۳۸ - ۰٫۴۲۸ = ۰٫۱۱۰$$

$$\text{وزن فسفات در } \frac{۲۵٫۰\ \mathrm{mL}}{۱۰۰\ \mathrm{mL}} \text{ از نمونه} = \frac{۰٫۴۲۸}{۰٫۱۱۰} \times ۰٫۰۵۰\ \mathrm{mg} = ۰٫۱۹۵\ \mathrm{mg}$$

در نهایت

$$\text{غلظت فسفات} = \frac{۱۰۰\ \mathrm{mL}}{۲۵٫۰\ \mathrm{mL}} \times ۰٫۱۹۵\ \mathrm{mg} \times \frac{۱}{۲٫۰۰\ \mathrm{mL}} = ۰٫۳۹۰\ \frac{\mathrm{mg}}{\mathrm{mL}}$$

## تجزیهٔ مخلوطها

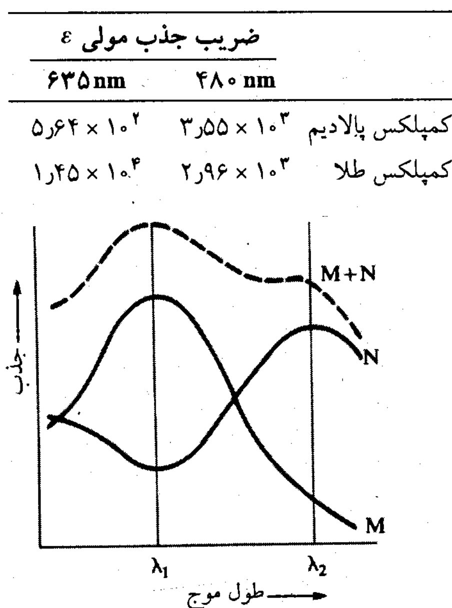
کل جذب یک محلول در هر طول‌موج برابر است با مجموع جذب اجزای منفرد آن در محلول (معادله ۲۱-۶). این رابطه در اصل تعیین غلظت اجزای یک مخلوط را حتی اگر از لحاظ طیفی همپوشانی کامل داشته باشند، ممکن می‌سازد. مثلاً طیف یک محلول حاوی مخلوط گونهٔ M و

گونهٔ N و همچنین طیفهای اجزای سازندهٔ منفرد در شکل ۲۲ـ۷ نشان داده شده است. به طور واضح طول‌موجی وجود ندارد که در آن جذب صرفاً به یکی از این اجزا مربوط باشد. برای تجزیهٔ این مخلوط، ضریب جذب مولی ابتدا برای M و N در طول‌موجهای $\lambda_1$ و $\lambda_2$ با استانداردهای کافی تعیین می‌شود تا مطمئن شویم که از قانون بیر در یک گسترهٔ جذب که دربرگیرندهٔ جذب نمونه است، پیروی می‌شود. توجه داشته باشید که طول‌موجهای برگزیده طول‌موجهایی‌اند که در آنها دو طیف تفاوت قابل توجهی با یکدیگر دارند. لذا، در $\lambda_1$، ضریب جذب مولی جزء M بسیار بزرگتر از ضریب جذب مولی جزء N است. عکس این حالت برای $\lambda_2$ صادق است. برای تکمیل تجزیه، جذب مخلوط در همان دو طول‌موج تعیین می‌شود. مثال ۲۲ـ۲ نشان می‌دهد که چگونه ترکیب مخلوط از داده‌هایی از این نوع به دست می‌آید.

### مثال ۲۲ـ۲

پالادیم (II) و طلای (III) را می‌توان همزمان از طریق واکنش با متیومپرازین ($C_9H_{24}N_2S_2$) تجزیه کرد. ماکسیمم جذب برای کمپلکس پالادیم در ۴۸۰ nm، و برای کمپلکس طلا در ۶۳۵ nm است. داده‌های ضرایب جذب مولی در این طول‌موجها در زیر داده شده است.

| | ضریب جذب مولی ε | |
|---|---|---|
| | ۴۸۰ nm | ۶۳۵ nm |
| کمپلکس پالادیم | $۳٫۵۵ \times ۱۰^{۳}$ | $۵٫۶۴ \times ۱۰^{۲}$ |
| کمپلکس طلا | $۲٫۹۶ \times ۱۰^{۳}$ | $۱٫۴۵ \times ۱۰^{۴}$ |




**شکل ۲۲ـ۷.** طیف جذبی یک مخلوط دو جزئی (M + N) با طیفهای اجزای سازندهٔ منفرد

به یک نمونهٔ ۲۵ر۰ میلی‌لیتری مقداری اضافی از متیومپرازین اضافه و سپس حجم آن تا ۵۰ mL رقیق شد. در صورتی‌که محلول رقیق‌شده جذبی برابر ۰ر۵۳۳ در ۴۸۰ nm و ۰ر۵۹۰ در ۶۳۵ nm در سلول ۱ر۰۰ سانتیمتری داشته باشد، غلظت مولی Pd(II)، $c_{Pd}$، و Au(III)، $c_{Au}$ را در نمونه محاسبه کنید.

در ۴۸۰ nm

$$0.533 = (3.55 \times 10^3)(1.00) \times c_{Pd} + (2.96 \times 10^3)(1.00) \times c_{Au}$$

یا

$$c_{Pd} = \frac{0.533 - 2.96 \times 10^3 \times c_{Au}}{3.55 \times 10^3}$$

در ۶۳۵ nm

$$0.590 = (5.64 \times 10^2)(1.00) \times c_{Pd} + (1.45 \times 10^4)(1.00) \times c_{Au}$$

از جانشینی برای $c_{Pd}$ در این رابطه داریم

$$0.590 = \frac{5.64 \times 10^2\,(0.533 - 2.96 \times 10^3 \times c_{Au})}{3.55 \times 10^3} + 1.45 \times 10^4 \times c_{Au}$$

$$= 0.0847 - 4.70 \times 10^2 \times c_{Au} + 1.45 \times 10^4 \times c_{Au}$$

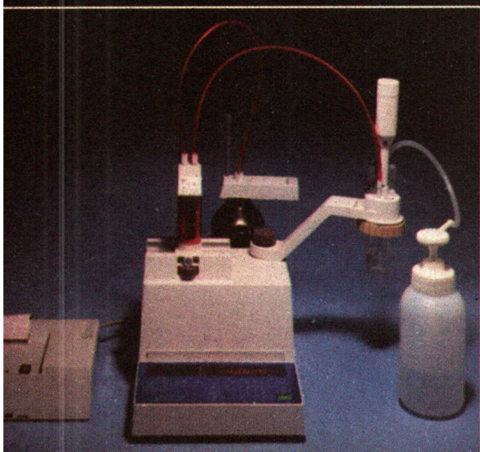
$$c_{Au} = \frac{0.590 - 0.0847}{1.403 \times 10^4} = 3.60 \times 10^{-5}\,M$$

و

$$c_{Pd} = \frac{0.533 - (2.96 \times 10^3)(3.60 \times 10^{-5})}{3.55 \times 10^3} = 1.20 \times 10^{-4}\,M$$

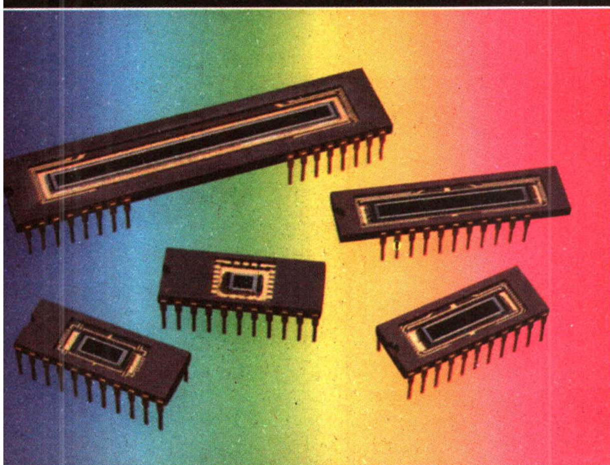
از آنجاکه تجزیه با رقیق‌کردن دو برابر انجام شده است، غلظت Au(III) و Pd(II) در نمونه اصلی به‌ترتیب برابر با $7.20 \times 10^{-5}$ و $2.40 \times 10^{-4}\,M$ است.

مخلوطهای حاوی بیش از دو گونهٔ جاذب را، در صورتی‌که یک اندازه‌گیری جذب برای هر جزء اضافی انجام شود، دست کم در اصل می‌توان تجزیه کرد. با این حال، عدم قطعیت در داده‌های حاصل با افزایش تعداد اندازه‌گیریها زیاد می‌شود. بعضی از اسپکتروفتومترهای جدید کامپیوتری قادرند این عدم قطعیتها را با فرا تعیین سیستم به حداقل برسانند؛ بدین معنی که این دستگاهها تعداد بسیار زیادتری نقطه داده‌ها از مجهولات به‌کار می‌گیرند و به طور مؤثری کل



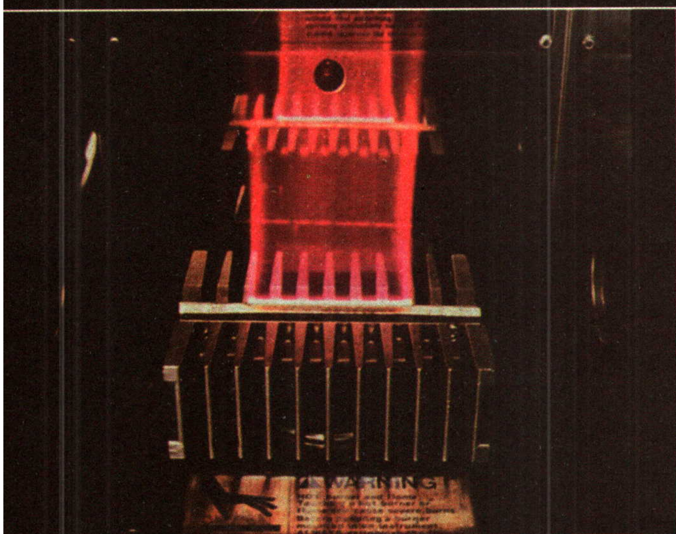
## صفحهٔ رنگی ۱۸

تیترکنندهٔ پتانسیل‌سنجی خودکار کنترل‌شده با کامپیوتر. نمونه به داخل ظرف نمونه پی‌پت می‌شود. تیترکننده تیتران را اضافه می‌کند و pH مخلوط تیتراسیون را همچنان که تیتران اضافه می‌شود اندازه می‌گیرد و نقطهٔ هم‌ارزی را مشخص می‌سازد. نتایج تیتراسیون برای یک ثبت دائم از تجزیه چاپ می‌شود.



## صفحهٔ رنگی ۱۹

آرایهٔ فوتودیودهای با اندازه‌های مختلف. آرایه‌ها حاوی ۲۵۶، ۵۱۲، ۱۰۲۴، ۲۰۴۸ و ۴۰۹۶ دیود است (بخش ۲۰ ج ـ ۴).




## صفحهٔ رنگی ۲۰

مشعل با جریان آرام بر طیف‌بینی جذب اتمی (بخش ۲۴ ب ـ ۱).

## صفحهٔ رنگی ۲۱

(الف) استخراج ید با کلروفرم (بخش ۲۵الف). از چپ به راست؛ پس از یک استخراج ۴۰ میلی‌لیتری؛ پس از دو استخراج ۲۰ میلی‌لیتری؛ پس از چهار استخراج ۱۰ میلی‌لیتری.

(ب) استخراج ید با کلروفرم، تنها لایه‌های آبی.

(ج) استخراج ید؛ کلروفرم (بخش ۲۵ الف). محلول اولیه (چپ)؛ پس از یک استخراج ۴۰ میلی‌لیتری (راست).

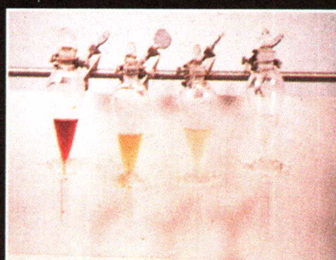
(د) استخراج ید با کلروفرم، تنها فاز آبی.

(ه) استخراج ید با کلروفرم (بخش ۲۵ الف).

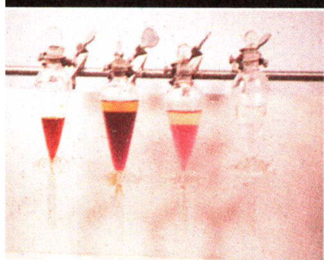
(و) استخراج ید با کلروفرم.

(ز) استخراج ید با کلروفرم (بخش ۲۵ الف). محلول اولیه (چپ)؛ پس از چهار استخراج ۱۰ میلی‌لیتری (راست).

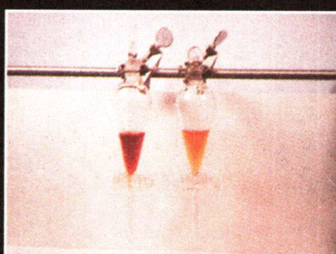
(ح) استخراج ید با کلروفرم، تنها فاز آبی.



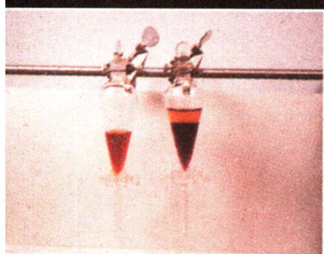
(ب)



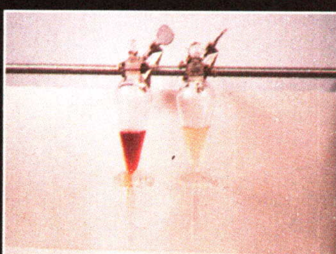
(الف)



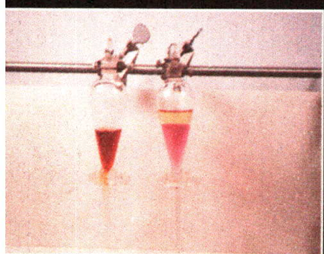
(د)



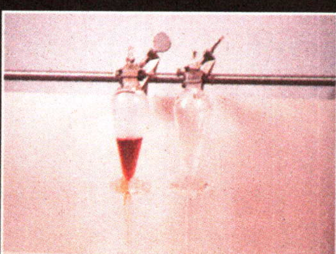
(ج)



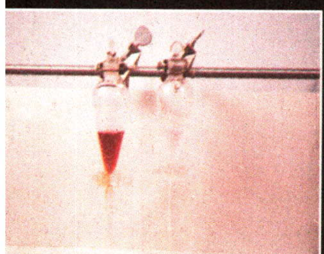
(و)



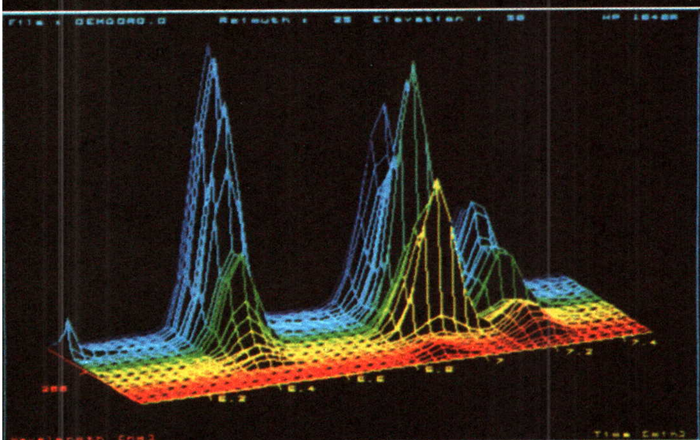
(ه)



(ح)

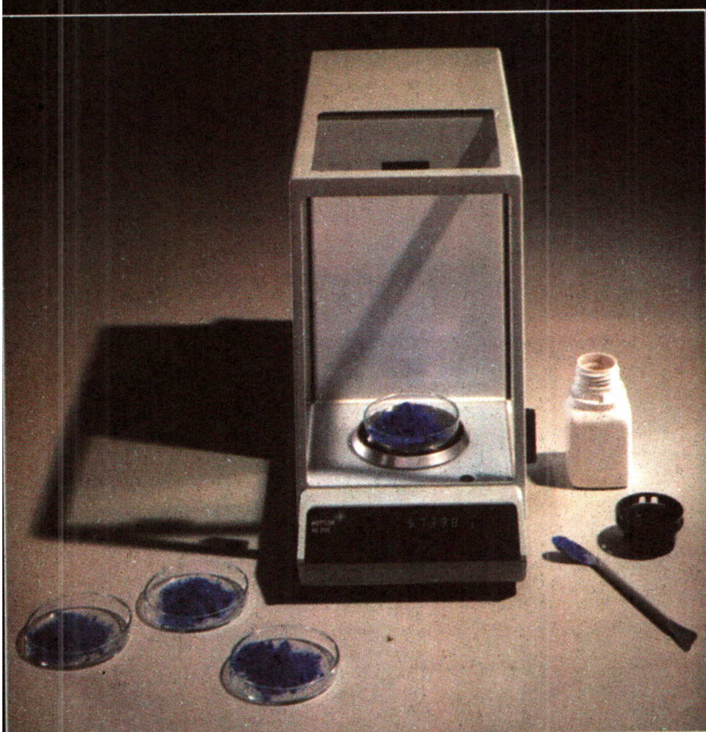


(ز)



## صفحهٔ رنگی ۲۲

روماتوگرام مایع با عملکرد بالا (بخش ۲۷ ب) به دست آمده با طیف‌سنج آرایهٔ دیودی چندکالی (بخش ۲۲ الف ـ ۱) ه عنوان آشکارساز. کروماتوگرام روی پایانهٔ یک کامپیوتر که دستگاه را کنترل می‌کند، نشان داده شده است. زمان بازداری ه طور افقی نشان داده شده است و طول‌موجهای مختلف آشکارسازی شده به رنگهای مختلف به نمایش گذاشته شده‌اند.



## صفحهٔ رنگی ۲۳

زوی تجزیه‌ای الکترونیکی با دقت $0.1\,mg$ بخش ۲۲ ب ـ ۲).








































صفحهٔ رنگی ۲۴

مبرهای کشورهای مختلفی که از دانشمندان و رویدادهای مهم در شیمی تجزیه تجلیل می‌کنند. شمارهٔ بعد از هر
یین مربوط به تمبرهای کاتالوگ تمبرهای پستی استاندارد اسکات است.

Stamps Commemorating (1) the Centennial of the Metric Convention of 1875, France #1475; (2) T. W. Richards, Sweden, #1104; (3) Svante Arrhenius, Sweden, #549; (4) Cato Guldberg and Peter Waage, Norway, #453; (5) Walther Nernst, Sweden #655; (6) Allessandro Volta, Italy, #527; (7) André Marie Ampère, Monaco, #1001; (8) Gustav Robert Kirchhoff, Germany, #9N345; (9) spectroscopic analysis, Vatican #655; (10) Jöns Jacob Berzelius, Sweden, #1293; (11) Stamp honoring Archer J. P. Martin and Richard L. M. Synge for their work in chromatography, Great Britain #808; (12) Stamp depicting the visible spectrum and atomic lines, Canada, #613; (13) Stamp announcing an international spectroscopy colloquium in Madrid, Spain #1570.

*These stamps are from the private collection of Professor C. M. Lang.*

طیف مجهولات را تا حد ممکن با طیفهای سنتزی برای غلظتهای مختلفی از اجـزای سـازنده مقایسه می‌کنند. سپس طیفهای به دست آمده با طیف آنالیت مقایسه می‌شوند تا تطبیق نزدیکی به‌دست آید. البته طیف محلولهای استاندارد برای هر جزء سازنده مورد نیاز است.

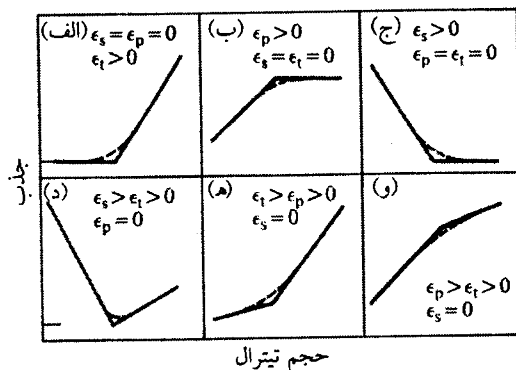
## ۲۲ ب ـ ۳. تیتراسیونهای طیف نورسنجی و نورسنجی

اندازه‌گیریهای اسپکتروفتومتری و فتومتری برای تعیین نقطهٔ هم‌ارزی در تیتراسیونها مفیدند [۶]. این کاربرد اندازه‌گیریهای جذبی مستلزم این است که یک یا چند واکنش‌دهنده یا محصول تابش را جذب کنند یا اینکه یک شناساگر جاذب حضور نداشته باشد.

### منحنیهای تیتراسیون

یک منحنی تیتراسیون فتومتری از رسم جذب (یا جذب تصحیح‌شده برای تغییر حجم) دو برابر حجم تیتران به دست می‌آید. اگر شرایط مناسب انتخاب شوند، منحنی شامل دو خط با شیب متفاوت است، یکی از این دو خط در آغاز تیتراسیون و دیگری کاملاً بعد از ناحیهٔ نقطهٔ هم‌ارزی قرار می‌گیرد؛ نقطهٔ پایانی از محل تقاطع قطعات خطی برونیابی‌شدهٔ این دو خط به دست می‌آید.

منحنیهای تیتراسیون نوعی فتومتری در شکل ۲۲ـ۸ نشان داده شده است. شکل ۲۲ـ۸ الف منحنی تیتراسیون برای یک نمونهٔ ناجاذب با یک تیتران جاذب است که به وسیلهٔ واکنش بی‌رنگ می‌شود. مثالی از این نوع تیتراسیون یون تیوسولفات با یون تری‌یدید است. منحنی تیتراسیون برای تشکیل یک محصول جاذب از مواد اولیهٔ بی‌رنگ در شکل ۲۲ـ۸ ب نشان داده شده است. تیتراسیون یون یدید با محلول استاندارد یون یدات برای تشکیل تری‌یدید از این نوع




**شکل ۲۲ـ۸.** منحنیهای تیتراسیون فتومتری نوعی. ضرایب جذب مولی برای جسم تیتر شوند، محصول، و تیتران $\epsilon_s$، $\epsilon_p$ و $\epsilon_t$ است.

است. منحنیهای باقیمانده در شکل ۲۲ـ۸ نوع منحنی به دست آمده با ترکیبات مختلفی از آنالیتها، تیترانها و محصولات جاذب را به نمایش می‌گذارند.

برای به دست‌آوردن منحنیهای تیتراسیون با قسمتهای خطی که بتوانند برونیابی شوند، سیستم (یا سیستمهای) جاذب باید از قانون بیر پیروی کنند. به علاوه، جذبها باید برای تغییر حجم، توسط ضرب‌کردن جذب مشاهده شده در $(V + v)/V$، که در آن $V$ حجم محلول اولیه و $v$ حجم تیتران اضافه شده است، تصحیح شوند.

## دستگاهوری

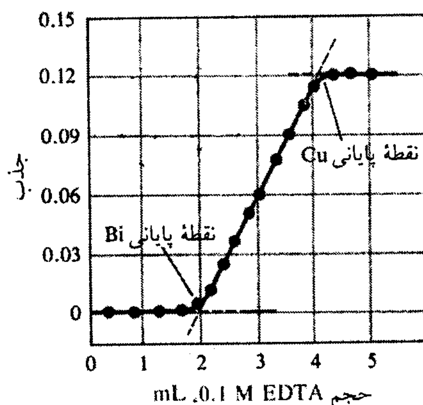
تیتراسیونهای اسپکتروفتومتری و فتومتری معمولاً با یک دستگاه اصلاح‌شده که در آن ظرف تیتراسیون در مسیر نور قرار می‌گیرد، انجام می‌شوند. بعد از نشانش دستگاه در طول‌موج مناسب تنظیم $T$ ٪۰ به طریق معمول انجام می‌شود. با عبور نور از داخل محلول نمونه و رسیدن آن به آشکارساز، سپس دستگاه تا خواندن یک جذب مناسب با تغییردادن تغییر شدت منبع یا حساسیت آشکارساز تنظیم می‌شود. از آنجا که مقادیر نسبی جذب برای آشکارسازی نقطهٔ پایانی کافی است، هیچ کوششی برای اندازه‌گیری جذب واقعی به عمل نمی‌آید. سپس داده‌های تیتراسیون بدون هیچ تغییری در نشانشهای دستگاه جمع‌آوری می‌شود. توان منبع تابش و جواب آشکارساز طی تیتراسیون فتومتری باید ثابت باقی بماند.

## کاربرد تیتراسیونهای اسپکتروفتومتری و فتومتری

تیتراسیونهای اسپکتروفتومتری و فتومتری معمولاً نتایج صحیحتری در مقایسه با تعیینهای فتومتری مستقیم در اختیار می‌گذارند، زیرا داده‌ها برای تعیین ختم عمل از چند اندازه‌گیری ادغام می‌شوند. علاوه بر این، از آنجاکه تنها تغییر در جذب اندازه‌گیری می‌شود، حضور سایر گونه‌های جاذب تداخل نمی‌کند.

یکی مزیت نقطهٔ پایانی نورسنجی این است که داده‌های تجربی کاملاً دور از ناحیه نقطهٔ هم‌ارزی گرفته می‌شوند. در نتیجه، لزومی ندارد که ثابتهای تعادل واکنشها در این مورد به بزرگی ثابتهای تعادل مورد نیاز برای تیتراسیونی باشد که به مشاهدات در نزدیکی نقطهٔ هم‌ارزی وابسته است (مثلاً نقاط پایانی پتانسیل‌سنجی یا شناساگری). به همین دلیل، محلولهای رقیقتر را می‌توان تیتر کرد.

نقطهٔ پایانی نورسنجی برای تمام انواع واکنشها به‌کار رفته است [۷]. مثلاً، بیشتر عوامل اکسندهٔ استاندارد، طیفهای جذبی مشخصه دارند و لذا نقاط پایانی نورسنجی آشکارپذیری تولید می‌کنند. اگر چه اسیدها یا بازهای استاندارد جذب نمی‌کنند، افزایش شناساگرهای اسید / باز تیتراسیونهای خنثی‌سازی فتومتری را ممکن می‌سازد. از نقطهٔ پایانی نورسنجی به بهترین وجه




**شکل ۲۲ـ۹.** منحنی تیتراسیون فتومتری در ۷۴۵ nm برای ۱۰۰ mL از محلولی که ۰٫۲ × ۱۰-۳ M نسبت به $Bi^{3+}$ و $Cu^{2+}$ بود. تیتران ۰٫۱ M EDTA بود (گرفته‌شده از مرجع ۷).

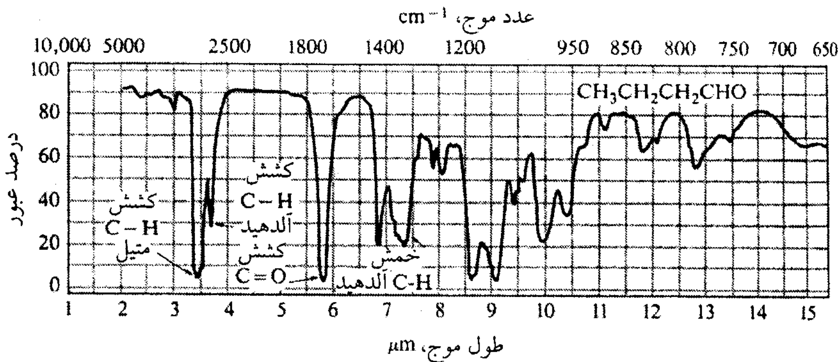
در تیتراسیونهای با EDTA و سایر عوامل کمپلکس‌ساز استفاده شده است. کاربرد این فن برای تیتراسیون متوالی بیسموت (III) و مس (II) در شکل ۲۲ـ۹ نشان داده شده است. در ۷۴۵ nm، کاتیونها، واکنشگر، و کمپلکس بیسموت تشکیل‌شده در قسمت اول تیتراسیون جذب نمی‌کنند ولی کمپلکس مس جذب می‌کند، لذا، محلول هیچ جذبی تا تمام بیسموت تیتر شود از خود نشان نمی‌دهد. با اولین تشکیل کمپلکس مس، یک افزایش در جذب حاصل می‌شود. این افزایش در جذب تا رسیدن به نقطهٔ هم‌ارزی مس ادامه می‌یابد. افزایش بیشتر واکنشگر باعث تغییر بیشتری در جذب نمی‌شود. دو نقطهٔ پایانی کاملاً مشخص حاصل می‌شود.

# ۲۲ ج. کاربردهای طیف‌بینی جذب زیرقرمز

طیف‌بینی زیرقرمز برای هر دو تجزیهٔ کیفی و کمّی به‌کار گرفته شده است. کاربردهای کیفی آن به‌مراتب اهمیت بیشتری دارند.

## ۲۲ ج ـ ۱. کاربردهای کیفی

طیف‌بینی جذبی زیرقرمز یکی از توانمندترین و مهمترین وسایل در دسترس شیمیدان برای شناسایی و تعیین ساختار گونه‌های آلی، معدنی و زیست‌شیمیایی است. همان‌طور که قبلاً مشاهده کردیم، تمام مولکولها بجز تعدادی از گونه‌های جور هسته مانند هیدروژن، اکسیژن و نیتروژن، تابش زیرقرمز را جذب می‌کنند. به علاوه، طیفهای حتی ترکیبات نسبتاً ساده پیچیده‌اند




**شکل ۲۲ـ۱۰.** طیف زیرقرمز برای $n$ـبوتانال ($n$ـبوتیل آلدهید). توجه کنید که به جای جذب عبور رسم شده است.

و تعداد زیادی ماکسیمم و مینیمم دارند که برای اهداف شناسایی مفیدند (شکل ۲۲ـ۱۰ را ببینید). در حقیقت، طیف زیرقرمز در گسترهٔ ۲٫۵ تا ۱۵µm یک ترکیب، یک ناحیهٔ اثر انگشتی منحصر به فرد در اختیار می‌گذارد که به آسانی از الگوهای جذبی کلیهٔ ترکیبات دیگر قابل تشخیص است؛ فقط ایزومرهای نوری طیفهای یکسانی دارند. از آنجا که این فنون برای شناسایی ترکیبات آلی از طیفهای زیرقرمز آنها معمولاً به طور مفصل در درسهای آزمایشگاه آلی به‌کار گرفته می‌شوند، لذا در این کتاب راجع به این موضوع بحث نمی‌کنیم [۸].

## ۲۲ ج ـ ۲. کاربردهای کمّی

کاربردهای کمّی طیف‌بینی زیرقرمز، به علت ضرایب جذب مولی کم و باریکی پیکهای زیرقرمز و اشکالات در اندازه‌گیری صحیح، در مقایسه با این گونه کاربردها با تابش فرابنفش / مرئی بسیار محدودترند.

---

**طیفهای زیرقرمز منحصر به فردند.**

**در فتومتری و اسپکتروفتومتری زیرقرمز به دلیل اینکه پیکها معمولاً باریک‌اند و به علت حساسیت کم آشکارساز زیرقرمز باید پهنای شکاف زیادتری به‌کار گرفته شود، انحرافات دستگاهی از قانون بیر به وقوع می‌پیوندند.**

---

### اندازه‌گیری جذب

از آنجا که یافتن سلولهای با مشخصات عبوری یکسان مشکل است، کاربرد کووتهای جفت و

جورشده برای حلال و نمونه در اندازه‌گیریهای زیرقرمز به‌ندرت عملی است. بخشی از این مشکل مربوط به تخریب شفافیت پنجره‌های سلول زیرقرمز (نوعاً سدیم‌کلرید صیقلی) در اثر حملهٔ مقادیر کم آب موجود در جوّ و نمونه است. علاوه بر این، از آنجا که ضخامت سلولهای زیرقرمز کمتر از ۱ mm است، تکرارپذیری طولهای مسیر بسیار مشکل است. چنین سلولهای باریکی مورد نیازند تا عبور شدتهای قابل اندازه‌گیری تابش زیر قرمز را از درون نمونه‌های خالص یا محلولهای بسیار غلیظ آنالیت میسر سازند. در حالی‌که اندازه‌گیری محلولهای رقیق آنالیتها در طیف‌بینی فرابنفش و مرئی انجام می‌شود، در طیف زیرقرمز به علت فقدان حلالهای خوبی که بتوانند در گستره‌های قابل توجهی از طیف زیرقرمز نور را عبور دهند، این نوع اندازه‌گیری انجام نمی‌شود.

به این دلایل، معمولاً یک جاذب مرجع در اندازه‌گیریهای زیرقرمز به‌کار نمی‌رود و شدت تابش عبوری از درون نمونه به‌سادگی با شدت باریکهٔ مسدودنشده مقایسه می‌شود؛ یا اینکه، یک قرص نمک را می‌توان در باریکهٔ مرجع قرار داد. در هر دو حالت، عبور حاصل، حتی در گستره‌هایی از طیف که نمونه کاملاً شفاف است، معمولاً کمتر از ٪۱۰۰ است. این اثر به‌آسانی با بررسی طیف در شکل ۲۲ـ۱۰ دیده می‌شود.

## کاربردهای نوعی

از آنجا که تقریباً تمام گونه‌های مولکولی در ناحیهٔ زیرقرمز جذب می‌کنند، لذا اسپکتروفتومتری زیرقرمز برای تعیین تعداد بسیار زیادی از اجسام به‌کار گرفته می‌شود. علاوه بر این، منحصر به‌فردبودن طیف زیرقرمز درجه‌ای از ویژگی در اختیار می‌گذارد که با سایر روشهای تجزیه‌ای یکسان است و یا از آنها فراتر می‌رود. این ویژگی کاربرد زیادی در تجزیهٔ مخلوط ترکیبات آلی با ساختار یکسان دارد.

افزایش سریع اخیر مقررات دولت در کنترل آلاینده‌های جوّی به ابداع روشهایی حساس، سریع و بسیار ویژه برای انواع مواد شیمیایی نیاز دارد. به نظر می‌رسد که روشهای جذب زیرقرمز در مقایسه با هر روش تجزیه‌ای دیگر می‌توانند این احتیاج را مرتفع سازند.

انواع آلاینده‌های جوّی را که می‌توان با فتومتر با صافی سادهٔ قابل حمل نشان داده شده در شکل ۲۲ـالف اندازه‌گیری کرد در جدول ۲۲ـ۱ آمده است؛ برای هر گونهٔ آنالیت یک صافی تداخلی مجزا به‌کار می‌رود. بیشتر از نصف بیش از ۴۰۰ ترکیب شیمیایی که حدود مجاز ماکسیمم آنها توسط مؤسسهٔ بهداشت و ایمنی شغلی (OSHA)* تعیین گردیده است، مشخصات جذبی دارند که باعث تعیین آنها به وسیلهٔ فتومتری و اسپکتروفتومتری زیرقرمز

---

* OSHA مخفف Occupational Safety and Health Administration است. ـ م.

**جدول ۲۲ـ۱ مثالهایی از تجزیهٔ بخار زیرقرمز برای قبول OSHA**

| ترکیب | حد در معرض قرارگیری مجاز، *ppm | طول‌موج μm | مینیمم غلظت آشکارپذیر، **ppm |
|---|---|---|---|
| کربن دی‌سولفید | ۴ | ۴٫۵۴ | ۰٫۵ |
| کلروپرن | ۱۰ | ۱۱٫۴ | ۴ |
| دی‌بوران | ۰٫۱ | ۳٫۹ | ۰٫۰۵ |
| اتیلن‌دیامین | ۱۰ | ۱۳٫۰ | ۰٫۴ |
| هیدروژن سیانید | ***۴٫۷ | ۳٫۰۴ | ۰٫۴ |
| متیل مرکاپتان | ۰٫۵ | ۳٫۳۸ | ۰٫۴ |
| نیتروبنزن | ۱ | ۱۱٫۸ | ۰٫۲ |
| پیریدین | ۵ | ۱۴٫۲ | ۰٫۲ |
| گوگرد دیوکسید | ۲ | ۸٫۶ | ۰٫۵ |
| وینیل کلرید | ۱ | ۱۰٫۹ | ۰٫۳ |

* حدود در معرض قرارگیری OSHA، ۱۹۹۲ برای میانگین زمان ۸ ساعتی

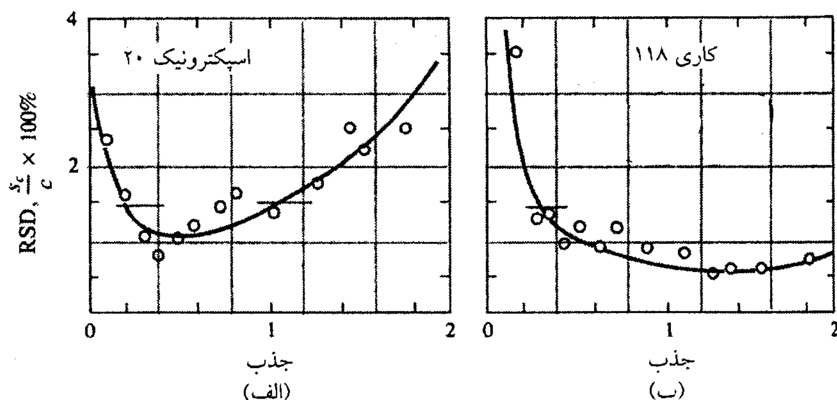
** برای سلول ۲۰٫۲۵ متری

*** حد در معرض قرارگیری کوتاه مدت: میانگین زمانی ۱۵ دقیقه‌ای که هیچ‌گاه نباید طی کار روزانه از آن فراتر رود.

می‌شوند. واضح است که همپوشانی پیکها با این تعداد زیاد از ترکیبات جاذب قابل انتظار است؛ مع‌هذا این روش درجه گزینش‌پذیری نسبتاً بالایی در اختیار می‌گذارد.

## ۲۲ـ د. خطاها در تجزیهٔ اسپکتروفتومتری [۹]

در اکثر روشهای تجزیه‌ای که تاکنون بررسی کرده‌ایم، خطای نسبی در نتایج را می‌توان مستقیماً به خطای دستگاهی مربوط به اندازه‌گیری ربط داد. بنابراین، در یک آنالیز حجمی، یک خطای نسبی ۰٫۰۳mL در یک تیتراسیون ۱۰ میلی‌لیتری به یک عدم قطعیت نسبی ۰٫۰۳mL / ۱۰ mL یا ۳ppt در غلظت آنالیت منجر می‌شود. این رابطهٔ سر راست بین خطای دستگاهی و خطای غلظتی در روشهای اسپکتروفتومتری همان‌طور که در شکل ۲۲ـ۱۱ به وسیلهٔ داده‌های تجربی نشان داده شده است، یافت نمی‌شود. برای به دست آوردن چنین منحنیهایی، یک سری از محلولهای استاندارد تجزیه شد و انحراف استاندارد نسبی نتایج برای غلظتهای مختلف آنالیت محاسبه گردید. انحراف استاندارد نسبی برحسب جذب برای دو اسپکتروفتومتر در شکل ۲۲ـ۱۱ رسم شده است. یکی از این دستگاهها اسپکترونیک ۲۰ شبیه




**شکل ۲۲ـ۱۱.** منحنیهای تجربی که خطای نسبی غلظت را به جذب برای دو اسپکتروفتومتر ربط می‌دهند: (الف) یک دستگاه ارزان قیمت اسپکترونیک ۲۰؛ (ب) دستگاه کری ۱۱۸ با کیفیت پژوهشی [۱۰].

شکل نشان داده شده در ۲۲ـ۱ است؛ دیگری دستگاه کری ۱۱۸ است که یک طیف نورسنج گران و با کیفیت پژوهشی است.

هر دو منحنی نشان می‌دهند که اندازه‌گیریهای غلظت در جذبهای کمتر از حدود ۰٫۱ زیاد مورد اعتماد نیستند و باید از آنها اجتناب شود. علت دقت کم در این ناحیه با نوشتن قانون بیر به صورت زیر درک می‌شود. توجه کنید که غلظت مستقیماً متناسب با *اختلاف* بین دو کمیت

$$A = abc = \log P_\circ/P = \log P_\circ - \log P$$

قابل اندازه‌گیری $\log P_\circ$ و $\log P$ است. در غلظتهای پایین، $\log P$ تقریباً به اندازهٔ $\log P_\circ$ است و $A$ اختلافی جزئی بین دو عدد بزرگ است. بنابراین عدم قطعیتهای نسبی در $A$ و $c$ بزرگ است.

همان‌طور که از شکل ۲۲ـ۱۱ الف پیداست، مقدار خطا با اسپکترونیک ۲۰ در جذبهای بیشتر از ۱٫۲ نیز زیاد است. در اینجا، توان باریکه پس از عبور از درون محلول آنالیت به‌قدری کوچک است که به طور صحیح نمی‌تواند اندازه‌گیری شود. همان‌طور که در شکل ۲۲ـ۱۱ ب نشان داده شده است، این نوع خطا با یک دستگاه بسیار حساس با کیفیت پژوهشی بسیار کمتر است.

## ۲۲ هـ. سؤالات و مسائل

۲۲ـ۱. اختلافات بین موارد زیر را شرح دهید و برتری هر یک را بر دیگری فهرست کنید:

(الف) اسپکتروفتومترها و فوتومترها

(ب) دستگاههای تک‌پرتوی و دو پرتوی برای اندازه‌گیری جذب
(ج) اسپکتروفتومترهای معمولی با آرایهٔ دیودی

*۲۲ـ۲. حداقل شرط لازم برای به دست آوردن نتایج تکرارپذیر با یک اسپکتروفتومتر تک‌پرتوی چیست؟

۲۲ـ۳. هدف از تنظیم (الف) $T$٪ ۰ و (ب) $T$٪ ۱۰۰ در یک اسپکتروفتومتر چیست؟

*۲۲ـ۴. چه عوامل تجربی برای اطمینان از داده‌های جذب تکرارپذیر باید کنترل شوند؟

۲۲ـ۵. برتری روش افزایش استاندارد چیست؟ حداقل شرط لازم برای کاربرد موفق این روش چیست؟

*۲۲ـ۶. ضریب جذب مولی برای تشکیل کمپلکس تشکیل‌شده بین بیسموت (III) و تیواوره برابر با $۹٫۳۲ \times ۱۰^{۳}$ L cm$^{-۱}$ mol$^{-۱}$ در ۴۷۰ nm است. گسترهٔ غلظتهای مجاز را حساب کنید در صورتی‌که مقدار جذب کمتر از ۰٫۱۵ و بیشتر از ۰٫۸۰ نباشد و اندازه‌گیریها در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری انجام شود.

۲۲ـ۷. ضریب جذب مولی برای محلولهای آبی فنول در ۲۱۱ nm برابر با $۶٫۱۷ \times ۱۰^{۳}$ L cm$^{-۱}$ mol$^{-۱}$ است. گسترهٔ مجاز غلظتها را برای موقعی که قرار است عبور کمتر از ٪۸۰ و بیشتر از ٪۵ باشد و اندازه‌گیریها در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری انجام شود، محاسبه کنید.

*۲۲ـ۸. لگاریتم ضریب جذب مولی استون در اتانول در ۳۶۶ nm برابر با ۲٫۷۵ است. گسترهٔ غلظتهای استون را در صورتی‌که در نظر است عبور بیشتر از ٪۱۰ و کمتر از ٪۹۰ باشد، در یک سلول ۱٫۵۰ سانتیمتری حساب کنید.

۲۲ـ۹. لگاریتم ضریب جذب مولی فنول در محلول آبی ۳٫۸۱۲ در ۲۱۱ nm است. گسترهٔ غلظتهای فنول را موقعی که قرار است جذب بزرگتر از ۰٫۱۰۰ و کمتر از ۲٫۰۰۰ در یک سلول ۱٫۲۵ سانتیمتری باشد حساب کنید.

۲۲ـ۱۰. یک فتومتر با جواب خطی به تابش، با قراردادن شاهد در مسیر نور عددی برابر ۶۸۵ mV به دست داد و هنگام تعویض شاهد با محلول جاذب ۱۷۹ mV به دست آمد. محاسبه کنید

*(الف) درصد عبور و جذب محلول را.
(ب) عبور مورد انتظار را اگر غلظت جاذب نصف محلول اولیه باشد.
*(ج) عبور مورد انتظار را اگر طول مسیر از درون محلول اولیه دو برابر شود.

۲۲ـ۱۱. یک فتومتر قابل حمل با جواب خطی به تابش، عددی برابر ۷۳٫۶ $\mu$A با قرارگرفتن

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

محلول شاهد در مسیر نور نشان داد. جانشینی محلول شاهد با یک محلول جاذب، جوابی برابر $\mu A$۲۴ر۹ به دست داد، محاسبه کنید

(الف) درصد عبور محلول نمونه را.

*(ب) جذب محلول نمونه را.

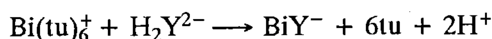
(ج) عبور مورد انتظار برای محلولی را که در آن غلظت جاذب یک‌سوم محلول اولیه باشد.

*(د) عبور مورد انتظار از محلولی را که غلظت آن دو برابر محلول نمونه باشد.

**۱۲-۲۲.** منحنی تیتراسیون $Sn^{2+}$ با $MnO_4^-$ را رسم کنید. چه تابش رنگی باید برای این تیتراسیون به کار برد؟ توضیح دهید.

**۱۳-۲۲.** آهن (III) با $SCN^-$ تولید کمپلکس قرمز $FeSCN^{2+}$ می‌کند. منحنی تیتراسیون فتومتری برای Fe(III) را با یون $SCN^-$ موقعی که یک فتومتر با یک صافی سبز برای جمع‌آوری داده‌ها به کار می‌رود رسم کنید. چرا صافی سبز مورد استفاده قرار می‌گیرد؟

***۱۴-۲۲.** اتیلن‌دیامین‌تترااستیک اسید، Bi(III) را از کمپلکس تیواوره آن جدا می‌کند:



$$Bi(tu)_6^+ + H_2Y^{2-} \longrightarrow BiY^- + 6tu + 2H^+$$

در حالی‌که tu مولکول تیواوره $(NH_2)_2CS$ است. شکل منحنی تیتراسیون فتومتری براساس این فرایند را در صورتی‌که کمپلکس تیواوره / Bi(III) تنها گونهٔ جاذب در سیستم است که در طول‌موج انتخاب‌شده ۴۶۵ nm برای تجزیه جذب دارد، پیش‌بینی کنید.

**۱۵-۲۲.** داده‌های پیوست (سلولهای ۱ر۰۰ سانتیمتری) برای تیتراسیون اسپکتروفتومتری ۱۰ر۰۰ mL از Pd(II) با $۲ر۴۴ \times ۱۰^{-۴}$ M نیتروزو R به دست آمده است [۱۱].

| حجم نیتروزو R، mL | $A_{500}$ |
|---|---|
| ۰ | ۰ |
| ۱ر۰۰ | ۰ر۱۴۷ |
| ۲ر۰۰ | ۰ر۲۷۱ |
| ۳ر۰۰ | ۰ر۳۷۵ |
| ۴ر۰۰ | ۰ر۳۷۱ |
| ۵ر۰۰ | ۰ر۳۴۷ |
| ۶ر۰۰ | ۰ر۳۲۵ |
| ۷ر۰۰ | ۰ر۳۰۶ |
| ۸ر۰۰ | ۰ر۲۸۹ |

در صورتی که نسبت لیگاند به کاتیون در محصول رنگی ۲ به ۱ باشد، غلظت محلول P(II) را محاسبه کنید.

*۲۲ـ۱۶. نمونه ۴٫۹۷ گرمی نفت خام به وسیله خاکسترسازی‌تر تخریب و سپس تا حجم ۵۰۰ mL در یک بالن حجم‌سنجی رقیق شد. کبالت در ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از محلول رقیق‌شده بر طبق زیر به دست آمد: فرض کنید که کی‌لیت‌لیگاند / Co(II) از قانون بیر پیروی کند؛ درصد کبالت را در نمونه اصلی محاسبه کنید.

| حجم معرف | | | |
|---|---|---|---|
| Co(II) ۳٫۰۰، ppm | لیگاند | $H_2O$ | جذب |
| ۰٫۰۰ | ۲۰٫۰۰ | ۵٫۰۰ | ۰٫۳۹۸ |
| ۵٫۰۰ | ۲۰٫۰۰ | ۰٫۰۰ | ۰٫۵۱۰ |

۲۲ـ۱۷. آهن (III) با یون تیوسیانات کمپلکسی تشکیل می‌دهد که فرمول $FeSCN^{2+}$ را دارد. کمپلکس یک جذب ماکسیمم در ۵۸۰ nm دارد. یک نمونه از آب چاه بر طبق شمای داده شده در جدول ۲۲ـ۲ آزمایش شد. غلظت آهن را برحسب قسمت در میلیون محاسبه کنید.

۲۲ـ۱۸. اندازه‌گیری همزمان کبالت و نیکل براساس جذب کمپلکس ۸ـکینولینول آنها در مرجع ۱۲ گزارش شده است. ضرایب جذب مولی ۳۵۲۹ = $\varepsilon_{Co}$ و ۳۲۲۸ = $\varepsilon_{Ni}$ در ۳۶۵ nm و ۴۲۸٫۹ = $\varepsilon_{Co}$ و ۰ = $\varepsilon_{Ni}$ در ۷۰۰ nm است. غلظت نیکل و کبالت را در هر یک از محلولهای زیر (سلولهای ۱٫۰۰ سانتیمتری) محاسبه کنید.

| محلول | $A_{۷۰۰}$ | $A_{۳۶۵}$ |
|---|---|---|
| ۱* | ۰٫۰۲۳۵ | ۰٫۶۱۷ |
| ۲ | ۰٫۰۷۱۴ | ۰٫۷۵۵ |
| ۳* | ۰٫۰۹۴۵ | ۰٫۹۲۰ |
| ۴ | ۰٫۰۱۴۷ | ۰٫۵۹۲ |

۲۲ـ۱۹. داده‌های جذب مولی برای کمپلکسهای کبالت و نیکل با ۲،۳ـکینوکسالین‌دی‌تیول ۳۶٫۴۰۰ = $\varepsilon_{Co}$ و ۵۵۲۰ = $\varepsilon_{Ni}$ در ۵۱۰ nm و ۱۲۴۰ = $\varepsilon_{Co}$ و ۱۷٫۵۰۰ = $\varepsilon_{Ni}$ در ۶۵۶ nm است. یک نمونهٔ ۰٫۴۲۵ گرمی حل و تا حجم ۵۰٫۰ mL رقیق شد. مزاحمتهای یک حجم ۲۵٫۰ میلی‌لیتری با اعمالی حذف شد؛ بعد از افزایش

جدول ۲۲ـ۲

| نمونه | حجم نمونه | واکنشگر اکسنده | Fe(II) ۲٫۷۵ppm | KSCN ۰٫۰۵۰ M | $H_2O$ | جذب، ۵۸۰ nm (سلول ۱٫۰۰ cm) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | حجمها، mL | | | | | |
| ۱ | ۵۰٫۰۰ | ۵٫۰۰ | ۵٫۰۰ | ۲۰٫۰۰ | ۲۰٫۰۰ | ۰٫۵۴۹ |
| ۲ | ۵۰٫۰۰ | ۵٫۰۰ | ۰٫۰۰ | ۲۰٫۰۰ | ۲۵٫۰۰ | ۰٫۲۳۱ |

۳،۲ـکینوکسالین‌دی‌تیول به حجم ۵۰٫۰ mL رسانده شد. این محلول جذبی برابر ۰٫۴۴۶ در ۵۱۰ nm و ۰٫۳۲۶ در ۶۵۶ nm در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری داشت. غلظت کبالت و نیکل را در نمونه برحسب قسمت در میلیون محاسبه کنید.

۲۲ـ۲۰. ثابت تفکیک اسیدی شناساگر HIn برابر $۴٫۸۰ \times ۱۰^{-۶}$ در دمای معمولی است. داده‌های جذبی برای محلول $۸٫۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ M شناساگر اندازه‌گیری‌شده در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری در محیط اسیدی قوی و قلیایی قوی عبارت‌اند از طول‌موجی که در آن جذب شناساگر مستقل از pH می‌شود (یعنی نقطهٔ ایزوبستیک) تخمین بزنید.

| λ, nm | جذب pH ۱٫۰۰ | جذب pH ۱۳٫۰۰ |
|---|---|---|
| ۴۲۰ | ۰٫۵۳۵ | ۰٫۰۵۰ |
| ۴۴۵ | ۰٫۶۵۷ | ۰٫۰۶۸ |
| ۴۵۰ | ۰٫۶۵۸ | ۰٫۰۷۶ |
| ۴۵۵ | ۰٫۶۵۶ | ۰٫۰۸۵ |
| ۴۷۰ | ۰٫۶۱۴ | ۰٫۱۱۶ |
| ۵۱۰ | ۰٫۳۵۳ | ۰٫۲۲۳ |
| ۵۵۰ | ۰٫۱۱۹ | ۰٫۳۲۴ |
| ۵۷۰ | ۰٫۰۶۸ | ۰٫۳۵۲ |
| ۵۸۵ | ۰٫۰۴۴ | ۰٫۳۶۰ |
| ۵۹۵ | ۰٫۰۳۲ | ۰٫۳۶۱ |
| ۶۱۰ | ۰٫۰۱۹ | ۰٫۳۵۵ |
| ۶۵۰ | ۰٫۰۱۴ | ۰٫۲۸۴ |

۲۲ـ۲۱. جذب محلولی را (در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری) که در آن غلظت کل شناساگر توضیح

داده شده در ۲۲ـ۲۰ برابر با $۸٫۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ مولار است در $۴۵۰ \text{ nm}$ برای pH های زیر محاسبه کنید.

*(الف) ۴٫۹۲، (ب) ۵٫۴۶، *(ج) ۵٫۹۳، (د) ۶٫۱۶

**۲۲ـ۲۲.** جذب در $۵۹۵ \text{ nm}$ (سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری) برای یک محلول $۱٫۲۵ \times ۱۰^{-۴} \text{M}$ از شناساگر در ۲۲ـ۲۰ در pH *(الف) ۵٫۳۰، (ب) ۵٫۷۰، *(ج) ۶٫۱۰ چیست؟

**۲۲ـ۲۳.** تعدادی محلول بافر با غلظت شناساگر $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۴} \text{M}$ در ۲۲ـ۲۰ ساخته شد. داده‌های جذب (سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری) عبارت‌اند از pH هر محلول را حساب کنید.

| محلول | $A_{۴۵۰}$ | $A_{۵۹۵}$ |
|---|---|---|
| *الف | ۰٫۳۴۴ | ۰٫۳۱۰ |
| ب | ۰٫۵۰۸ | ۰٫۲۱۲ |
| *ج | ۰٫۶۵۳ | ۰٫۱۳۶ |
| د | ۰٫۲۲۰ | ۰٫۳۸۰ |

**۲۲ـ۲۴.** یک طیف جذبی برای محلولی از شناساگر ۲۲ـ۲۰ با غلظت $۸٫۰۰ \times ۱۰^{-۵} \text{M}$ زمانی‌که اندازه‌گیریها در یک سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری انجام شود، بسازید.

*(الف) $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = ۳٫۰۰$

(ب) $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = ۱٫۰۰$

(ج) $\frac{[\text{HIn}]}{[\text{In}^-]} = \frac{۱}{۳٫۰۰}$

**۲۲ـ۲۵.** محلولهای P و Q به‌طور انفرادی در یک گسترهٔ زیاد از غلظت از قانون بیر پیروی می‌کنند. داده طیفی برای این گونه‌ها در سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری عبارت‌اند از

| $\lambda$، nm | جذب | |
|---|---|---|
| | $۸٫۵۵ \times ۱۰^{-۵}$ M P | $۲٫۳۷ \times ۱۰^{-۴}$ M Q |
| ۴۰۰ | ۰٫۰۷۸ | ۰٫۵۰۰ |
| ۴۲۰ | ۰٫۰۸۷ | ۰٫۵۹۲ |

| | | |
|---|---|---|
| ۴۴۰ | ۰ر۰۹۶ | ۰ر۵۹۹ |
| ۴۶۰ | ۰ر۱۰۲ | ۰ر۵۹۰ |
| ۴۸۰ | ۰ر۱۰۶ | ۰ر۵۶۴ |
| ۵۰۰ | ۰ر۱۱۰ | ۰ر۵۱۵ |
| ۵۲۰ | ۰ر۱۱۳ | ۰ر۴۳۳ |
| ۵۴۰ | ۰ر۱۱۶ | ۰ر۳۴۳ |
| ۵۶۰ | ۰ر۱۲۶ | ۰ر۲۵۵ |
| ۵۸۰ | ۰ر۱۷۰ | ۰ر۱۷۰ |
| ۶۰۰ | ۰ر۲۶۴ | ۰ر۱۰۰ |
| ۶۲۰ | ۰ر۳۲۶ | ۰ر۰۵۵ |
| ۶۴۰ | ۰ر۳۵۹ | ۰ر۰۳۰ |
| ۶۶۰ | ۰ر۳۷۳ | ۰ر۰۳۰ |
| ۶۸۰ | ۰ر۳۷۰ | ۰ر۰۳۵ |
| ۷۰۰ | ۰ر۳۴۶ | ۰ر۰۶۳ |

(الف) یک طیف جذبی برای محلولی که $۸ر۵۵ \times ۱۰^{-۵}$ M نسبت به P و $۲ر۳۷ \times ۱۰^{-۴}$ M نسبت به Q است رسم کنید.

(ب) جذب را (سلول ۱ر۰۰ سانتیمتری) در ۴۴۰ nm برای محلولی که $۴ر۰۰ \times ۱۰^{-۵}$ M نسبت به P و $۳ر۶۰ \times ۱۰^{-۴}$ M نسبت به Q است حساب کنید.

(ج) جذب را (سلول ۱ر۰۰ سانتیمتری) در ۶۲۰ nm برای محلولی که $۱ر۶۱ \times ۱۰^{-۴}$ M نسبت به P و $۷ر۳۵ \times ۱۰^{-۴}$ M نسبت به Q است حساب کنید.

**۲۲ـ۲۶.** داده‌های مسئله ۲۲ـ۲۵ را برای محاسبهٔ غلظت مولی P و Q در هر یک از محلولهای زیر به‌کار برید:

| | $A_{۴۰۰}$ | $A_{۶۲۰}$ | | $A_{۴۰۰}$ | $A_{۶۲۰}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| *(الف) | ۰ر۳۵۷ | ۰ر۸۰۳ | (د) | ۰ر۹۱۰ | ۰ر۳۳۸ |
| (ب) | ۰ر۸۳۰ | ۰ر۴۴۸ | *(هـ) | ۰ر۴۸۰ | ۰ر۸۲۵ |
| *(ج) | ۰ر۲۴۸ | ۰ر۳۳۳ | (و) | ۰ر۱۹۴ | ۰ر۳۱۵ |

*۲۲-۲۷. یک محلول استاندارد از آهن به نحو مناسب برای تهیهٔ غلظتهای نشان داده‌شده در زیر رقیق شد. کمپلکس آهن (II) - ۱،۱۰ فنانترولین در حجمهای ۲۵٫۰ میلی‌لیتری از این محلولها ساخته شد و سپس تا حجم mL ۵۰٫۰ رقیق شد. جذبهای زیر (سلول ۱٫۰۰ سانتیمتری) در nm ۵۱۰ گزارش شد.

| غلظت Fe(II) در محلولهای اولیه، ppm | $A_{۵۱۰}$ |
|---|---|
| ۴٫۰۰ | ۰٫۱۶۰ |
| ۱۰٫۰ | ۰٫۳۹۰ |
| ۱۶٫۰ | ۰٫۶۳۰ |
| ۲۴٫۰ | ۰٫۹۵۰ |
| ۳۲٫۰ | ۱٫۲۶۰ |
| ۴۰٫۰ | ۱٫۵۸۰ |

(الف) یک منحنی درجه‌بندی از این داده‌ها رسم کنید.
*(ب) روش کمترین توانهای دوم را برای به دست آوردن معادله‌ای به‌کار برید که جذب و غلظت آهن (II) را به یکدیگر ربط دهد.
*(ج) انحراف استاندارد شیب و عرض از مبدأ را محاسبه کنید.

۲۲-۲۸. روش توسعه یافتهٔ ۲۲-۲۷ برای تعیین روزمرهٔ آهن در حجمهای ۲۵٫۰ میلی‌لیتری از آبهای زیرزمینی به‌کار گرفته شد. غلظت را (برحسب ppm Fe) در نمونه‌هایی که داده‌های جذبی زیر را در (سلولهای ۱٫۰۰ سانتیمتری) به دست دادند، حساب کنید. انحراف استاندارد نسبی نتایج را محاسبه کنید. با فرض اینکه داده‌های جذب میانگین سه اندازه‌گیری‌اند، محاسبات را تکرار کنید.

| | | |
|---|---|---|
| *(الف) ۰٫۱۴۳ | *(ج) ۰٫۰۶۸ | *(هـ) ۱٫۵۱۲ |
| (ب) ۰٫۶۷۵ | (د) ۱٫۰۰۹ | (و) ۰٫۵۴۶ |

## مراجع

1. E. J.Meehan. in *Treatise on Analytical Chemistry*, 2nd ed.,P. J. Elving, E. J. Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I. Vol. 7. Chapter 2. New York: Wiley, 1981; *Techniques in Visiblė and Ultraviolet Spectromerty*, C. Burgess and A.

Knowles, Eds., Vol. 1. New York: Chapman and Hall, 1981; and J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch. *Spectrochemical Analysis,* Chapters 2, 3, and 13. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall. 1988.

2. W. D. Perkins. *J. Chem. Educ.,* **1986**. *63. A5.* A196: and L. Glasser. *J. Chem Educ.,* **1987**. *64.* A228. A260. A296.

3. *Techniques in Visible and Ultraviolet Spectromety.* Vol. I, *Standards in Absorption Spectroscopy.* C. Burgess and A. Knowles, Eds. London: Chapman and Hall, 1981: and J. R. Edisbury. *Practical Hints on Absorption Spectrometry.* New YorK: Plenum Press. 1968.

4. L. G. Hargis and J. A. Howell. *Anal. Chem.* **1984**. *56.* 225R: **1986**. *58.* 108R: **1988**. *60.* 131R: **1990**, *62.* 155R: **1992**. *64.* 66R.

5. E. B. Sandell and H. Onishi. *Photometric Determination of Traces of Metals.* 4th ed. New York: Wiley. 1978; *Colorimetric Determination of Nonmetals.* 2nd ed., D. F. Boltz, Ed. New York: Interscience. 1978: F. D. Snell. *Photometric and Fluorometric Methods of Analysis.* New York: Wiley, 1978.

6. J. B. Headridge. *Photometric Titrations.* New York: Pergamon Press. 1961.

7. A. L. Underwood in *Aduances in Analytical Chemistry and Instrumentation.* C. N. Reilley. Ed., Vol. 3. pp. 31-104. New York: Interscience. 1964.

8. R. M. Silverstein. G. C. Bassler, and T. C. Morrill, *Spectrometric ldentification of Organic Compounds.* 5th ed., Chapter 3. New York: Wiley. 1991. q. L. D. Rathman. S. R. Crouch. and J. D. Ingle Jr., *Anal. Chem.*, **1972**, *44*, 1375.

10. W. E. Harris and B. Kratochvil, *An Introdution to Chemical Analysis*, p. 384. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1981.

11. O. W. Rollins and M. M. Oldham. *Anal. Chem.,* **1971**, *43*, 262.

12. *Anal. Chem.,* **1963**, *35*, 47.

# ۲۳

# طیف‌بینی فلوئورسانی مولکولی

فلوئورسانی فرایند نشری مهم تجزیه‌ای است که در آن اتمها یا مولکولها با جذب تابش الکترومغناطیس برانگیخته می‌شوند. سپس گونه‌های برانگیخته به حالت پایه بازگشته و انرژی اضافی خود را به صورت فوتون از دست می‌دهند. یکی از جالبترین وجوه روشهای فلوئورسان‌سنجی، حساسیت ذاتی آنهاست که اغلب یک تا سه مرتبهٔ بزرگی بهتر از طیف‌بینی جذبی است. مزیّت دیگر روشهای فلوئورسان‌سنجی گسترهٔ خطی بزرگ آنهاست که اغلب به مقدار قابل ملاحظه‌ای بزرگتر از گسترهٔ خطی مربوط به طیف‌بینی جذبی است. مع‌ذالک، روشهای فلوئورسان‌سنجی کمتر از روشهای جذبی مورد استفاده قرار می‌گیرند، زیرا تعداد نسبتاً محدودی سیستمهای شیمیایی وجود دارند که می‌توانند فلوئورسانی تولید کنند. در این فصل، نظریه و کاربردهای فلوئورسانی مولکولی را بررسی می‌کنیم.

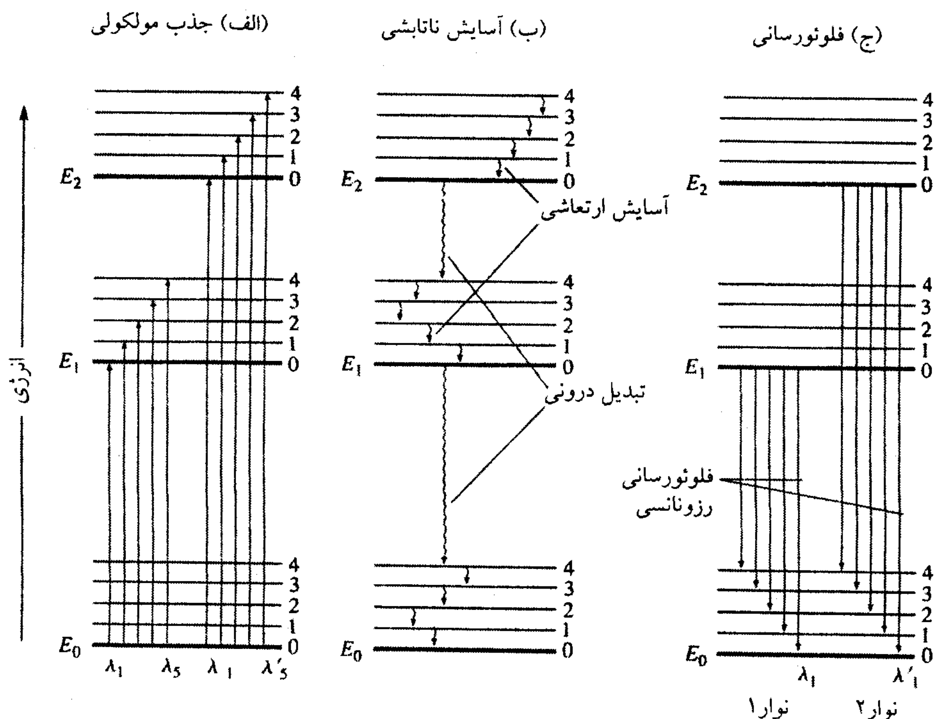
---

**نشر فلوئورسانی در مدت $10^{-5}$ ثانیه یا کمتر رخ می‌دهد. در مقابل، فسفرسانی ممکن است به مدت چند دقیقه یا حتی چند ساعت به طول انجامد. فلوئورسانی در مقایسه با فسفرسانی روش بسیار پرکاربردتری برای تجزیه است.**

---

## ۲۳ الف . نظریهٔ فلوئورسانی مولکولی

قسمتی از نمودار انرژی برای یک گونهٔ مولکولی فرضی در شکل ۲۳ـ۱ نشان داده شده است. سه حالت انرژی الکترونی $E_0$، $E_1$، و $E_2$ نشان داده شده است که $E_0$ حالت پایه و $E_1$ و $E_2$ حالتهای برانگیختهٔ الکترونی‌اند. چهار حالت ارتعاشی برانگیخته برای هر حالت الکترونی نشان داده شده است. تابش‌دهی این گونه با یک نوار تابشی با طول‌موجهای $\lambda_1$ تا $\lambda_5$ (شکل ۲۳-۱ الف) باعث جمعیت‌دارشدن لحظه‌ای پنج تراز ارتعاشی اولین حالت الکترونی برانگیختهٔ $E_1$




**شکل ۲۳ـ۱.** نمودار تراز انرژی مربوط به بعضی از تغییرات انرژی که طی (الف) جذب؛ (ب) آسایش ناتابشی؛ و (ج) فلوئورسانی یک گونه مولکولی رخ می‌دهد.

می‌شود. به طور مشابه، موقعی که مولکولها با نوار تابشی پرانرژی‌تری با طول‌موجهای کوتاهتر $\lambda'_1$ تا $\lambda'_5$ تابش‌دهی شوند، پنج تراز ارتعاشی حالت الکترونی پرانرژی‌تر، $E_2$ مختصراً جمعیت‌دار می‌شوند.

## ۲۳ الف ـ ۱. فرایندهای آسایش

عموماً، عمر یک گونهٔ برانگیخته کوتاه است، زیرا چند مسیر وجود دارد که اتمها یا مولکولهای برانگیخته می‌توانند انرژی اضافی خود را از دست داده و به حالت پایه باز گردند. آسایش ناتابشی و آسایش فلوئورسانی که دو مورد از مهمترین این مکانیسمها هستند در شکل ۲۳ـ۱ ب و ج نشان داده شده است.

دو نوع از آسایشهای ناتابشی در شکل ۲۳ـ۱ ب نشان داده شده است. *غیرفعالسازی* یا *آسایش ارتعاشی* که به پیکانهای موج‌دار کوتاه بین ترازهای انرژی ارتعاشی رسم شده‌اند، طی

برخوردهای بین مولکولهای برانگیخته و مولکولهای حلال رخ می‌دهد. طی این برخوردها، انرژی ارتعاشی اضافی طی مراحلی که در شکل نشان داده شده است به مولکولهای حلال منتقل می‌شود. انرژی ارتعاشی داده شده به حلال به صورت افزایش ناچیزی در دمای محیط منعکس می‌شود. آسایش ارتعاشی چنان فرایند مؤثری است که در آن عمر متوسط یک حالت *ارتعاشی* برانگیخته فقط حدود $10^{-15}$ ثانیه است.

---

**آسایش ارتعاشی در مدت زمان $10^{-15}$ ثانیه یا کمتر رخ می‌دهد. آسایش الکترونی در مدت $10^{-9}$ تا $10^{-5}$ ثانیه صورت می‌گیرد.**

---

آسایش ناتابشی بین پایین‌ترین تراز ارتعاشی یک حالت الکترونی برانگیخته و تراز ارتعاشی بالاتر یک حالت الکترونی دیگر نیز می‌تواند اتفاق بیفتد. این نوع آسایش که گاه *تبدیل درونی* نامیده می‌شود با دو خط موج‌دار بلندتر در شکل ۲۳-۱ ب نشان داده شده است. تبدیل درونی در مقایسه با آسایش ارتعاشی کارایی خیلی کمتری دارد، به طوری که عمر متوسط یک حالت برانگیخته الکترونی بین $10^{-5}$ و $10^{-9}$ ثانیه است. مکانیسمهایی که این نوع آسایش از طریق آنها رخ می‌دهد کاملاً درک نشده است، اما نتیجهٔ نهایی مجدداً افزایش ناچیزی در دمای محیط است.

فرایند آسایشی دیگر، یعنی فلوئورسانی در شکل ۲۳-۱ ج نشان داده شده است. توجه داشته باشید که نوارهای تابشی موقعی تولید می‌شوند که مولکولها فلوئورسانی کنند، زیرا مولکول برانگیختهٔ الکترونی می‌تواند به هر یک از چند حالت ارتعاشی حالت الکترونی پایه باز گردد. نوارهای فلوئورسانی مولکولی، مانند نوارهای جذبی مولکولی، از یک سری خطوط نزدیک به هم که اغلب به سختی قابل تفکیک‌اند تشکیل می‌شوند.

---

**نوارهای فلوئورسانی از دسته‌ای خطوط بسیار نزدیک به هم تشکیل شده‌اند.**

---

## خطوط رزونانسی و جابه‌جایی استوکس

توجه کنید که خطوط در طرف راست دو نوار فلوئورسانی در سمت طول‌موج کوتاه یا انرژی زیاد ($\lambda_1$ و $\lambda'_1$) از نظر انرژی با دو خط $\lambda_1$ و $\lambda'_1$ در نمودار جذبی شکل ۲۳-۱ الف برابرند. این خطوط را *خطوط رزونانسی* می‌نامند، زیرا طول‌موج جذب و فلوئورسانی یکسان است. همچنین توجه کنید که نوارهای فلوئورسانی مولکولی عمدتاً از خطوطی تشکیل شده‌اند که طول‌موج بلندتر و بنابراین انرژی کمتری در مقایسه با نوار تابشی جذب‌شدهٔ مسئول برانگیخته‌شدن آنها دارند. این جابه‌جایی به طول‌موجهای بلندتر را گاهی *جابه‌جایی استوکس* می‌نامند.

برای درک بهتر مفهوم جابه‌جایی استوکس، اجازه دهید آنچه راکه هنگام تابش‌دهی مولکول مورد نظر با یک طول‌موج تک $\lambda'_5$ رخ می‌دهد مورد توجه قرار دهیم. همان‌طور که در شکل ۲۳-۱ الف نشان داده شده است، جذب این تابش یک الکترون را به تراز ارتعاشی ۴ دومین تراز الکترونی برانگیخته $E_2$ ارتقا می‌دهد. طی $10^{-15}$ ثانیه یا کمتر، آسایش ارتعاشی به تراز ارتعاش صفر $E_2$ رخ می‌دهد (شکل ۲۳-۱ ب). در این نقطه، آسایش بیشتر می‌تواند از طریق ناتابشی مطابق آنچه که با خطوط موج‌دار بلندتر در شکل ۲۳-۱ ب نشان داده شده است، یا از طریق تابشی نشان داده شده در شکل ۲۳-۱ ج صورت گیرد. همان‌طور که نشان داده شده است، اگر از طریق تابشی انجام گیرد، آسایش به هر یک از چند تراز ارتعاشی حالت پایه به تولید نواری از طول‌موجهای نشری (نوار ۲) منجر می‌شود. همهٔ این خطوط انرژیهای کمتر یا طول‌موجهای بلندتری در مقایسه با خط برانگیختگی $\lambda'_5$ دارند.

حال اجازه دهید به مولکولهایی در حالت برانگیخته $E_2$ برگردیم که متحمل تبدیل درونی به حالت الکترونی $E_1$ می‌شوند. مانند قبل، آسایش به حالت پایه می‌تواند به روش ناتابشی یا از طریق تابشی انجام گیرد. اگر حالت آخری رخ دهد، نوار ۱ فلوئورسانی تولید می‌شود. توجه کنید که اینجا جابه‌جایی استوکس از نوار پرانرژی‌تر ۲ به نوار کم انرژی‌تر ۱ انجام می‌گیرد. همچنین توجه کنید که نوار ۱ نه تنها از طریق مکانیسمی که هم اکنون شرح داده شد، بلکه به وسیلهٔ جذب تابش با طول‌موجهای $\lambda_1$ تا $\lambda_5$ (شکل ۲۳-۱) نیز می‌تواند تولید شود.

---

**فلوئورسانی رزونانسی طول‌موجی برابر با طول‌موج تابشی که موجب فلوئورسانی گردیده است دارد.**

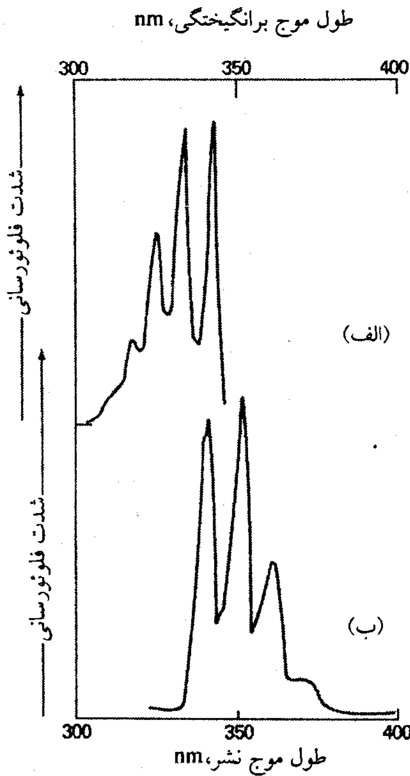
**فلوئورسانی با جابه‌جایی استوکس طول‌موجی بلندتر از تابشی که فلوئورسانی را تولید کرده است دارد.**

**$\Phi = R_f / (R_f + R_r)$ = بهرهٔ کوانتومی، که $R_f$ سرعت آسایش فلوئورسان، $R_r$ سرعت آسایش ناتابشی است.**

---

## رابطهٔ بین طیف برانگیختگی و طیف فلوئورسانی

از آنجا که اختلاف انرژی بین حالتهای ارتعاشی برای هر دو حالت پایه و برانگیخته تقریباً یکسان است، جذب یا *طیف برانگیختگی* و طیف فلوئورسانی یک ترکیب به صورت تصویر آینه‌ای یکدیگر ظاهر می‌شوند که در خط رزونانسی همپوشانی می‌کنند. این اثر به وسیله طیفهای شکل ۲۳-۲ نشان داده شده است.




**شکل ۲۳-۲.** طیفهای فلوئورسانی برای ۱ ppm آنتراسن در الکل: (الف) طیف برانگیختگی؛ (ب) طیف نشری

## ۲۳ الف - ۲. گونه‌های فلوئورسان

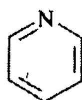
همان‌طور که در شکل ۲۳-۱ نشان داده شده است، فلوئورسانی یکی از چند مکانیسمی است که به وسیله آن یک مولکول پس از آن که از طریق جذب تابش برانگیخته شد، به حالت پایه برمی‌گردد. بنابراین، همهٔ مولکولهای جاذب، بالقوهٔ انجام فلوئورسانی را دارند، مع‌ذالک، بیشتر آنها فلوئورسانی نمی‌کنند، زیرا ساختار آنها مسیرهای بی‌تابشی را در اختیار می‌گذارد که به وسیله آنها آسایش با سرعتی بیشتر از سرعت نشر فلوئورسانی می‌تواند صورت گیرد.

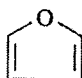
*بهرهٔ کوانتومی* $\Phi$ فلوئورسانی مولکولی به‌سادگی عبارت است از نسبت تعداد مولکولهایی که فلوئورسان می‌کنند به تعداد کل مولکولهای برانگیخته (یا نسبت فوتونهای نشرشده به فوتونهای جذب‌شده). مولکولهای شدیداً فلوئورسانی مانند فلوئورسین تحت بعضی شرایط بهرهٔ کوانتومی نزدیک به یک دارند. بهرهٔ کوانتومی گونه‌های نافلوئورسانی اساساً صفر است.

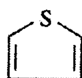
## فلوئورسانی و ساختار

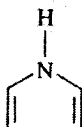
ترکیبات حاوی حلقه‌های آروماتیک شدیدترین و مفیدترین نشر فلوئورسان مولکولی را تولید می‌کنند. اگر چه برخی از ترکیبات کربونیل آلیسیکلیک و آلیفاتیک و همچنین ساختارهای با پیوند دوگانهٔ مزدوج زیادی نیز فلوئورسانی می‌کنند، ولی تعداد آنها در مقایسه با تعداد ترکیبات فلوئورسان حاوی سیستمهای آروماتیک کم است.

بیشتر هیدروکربنهای آروماتیک غیراستخلافی در محلول فلوئورسان می‌کنند و بازدهٔ کوانتومی با تعداد حلقه‌ها و درجهٔ تراکم آنها افزایش می‌یابد. ساده‌ترین ناجور حلقه‌ها مانند پیریدین، فوران، تیوفن و پیرول (شکل ۲۳-۳ را ببینید) فلوئورسانی مولکولی نشان نمی‌دهند، اما ساختارهای با حلقه‌های جوش‌خوردهٔ حاوی این حلقه‌ها معمولاً این رفتار را نشان می‌دهند (شکل ۲۳-۴ را ببینید).

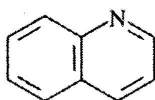


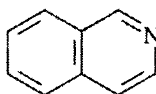



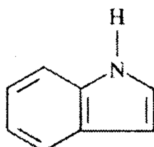




**شکل ۲۳-۳.** مولکولهای آروماتیک نوعی که فلوئورسان نمی‌کنند.




**شکل ۲۳-۴.** مولکولهای آروماتیک نوعی که فلوئورسان می‌کنند.

استخلاف بر روی حلقه آروماتیک باعث جابه‌جایی طول‌موج ماکسیمم جذب و تغییرات متناظری در پیکهای فلوئورسانی می‌شود. مضافاً، استخلاف اغلب بر بازدهٔ فلوئورسانی اثر می‌گذارد. این آثار با داده‌های جدول ۲۳ـ۱ نشان داده شده است.

## اثر صلبی ساختاری

به طور تجربی مشخص شده است که فلوئورسانی به‌ویژه در مولکولهای صلب بهتر مشاهده می‌شود. مثلاً تحت شرایط اندازه‌گیری مشابه، بازدهٔ کوانتومی فلوئورن تقریباً ۰٫۱ است، در حالی که برای بی‌فنیل نزدیک به ۰٫۲ است. به نظر می‌رسد که تفاوت در رفتار این دو، به میزان قابل ملاحظه‌ای نتیجهٔ افزایش صلبی ایجادشده به وسیلهٔ پل گروه متیلن در فلوئورن باشد (شکل ۲۳ـ۵

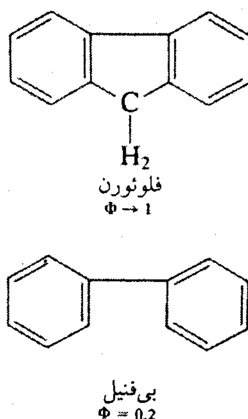
**بسیاری از ترکیبات آروماتیک فلوئورسان می‌کنند.**

**جدول ۲۳ـ۱ اثر استخلاف بر فلوئورسانی مشتقات بنزن** [(الف)و(ب)]

| ترکیب | شدت نسبی فلوئورسانی |
|---|---|
| بنزن | ۱۰ |
| تولوئن | ۱۷ |
| پروپیل‌بنزن | ۱۷ |
| فلوئوروبنزن | ۱۰ |
| کلروبنزن | ۷ |
| برموبنزن | ۵ |
| یدوبنزن | ۰ |
| فنول | ۱۸ |
| یون فنولات | ۱۰ |
| آنیسول | ۲۰ |
| آنیلین | ۲۰ |
| یون آنیلینیوم | ۰ |
| بنزوییک اسید | ۳ |
| بنزونیتریل | ۲۰ |
| نیتروبنزن | ۰ |

(الف) در محلول اتانول

(ب) از مرجع ۱ گرفته شده است.

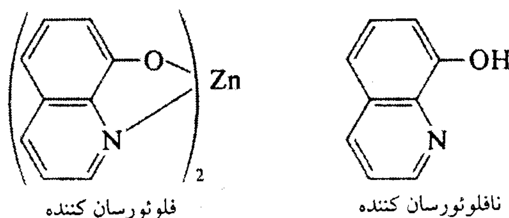



**شکل ۲۳ـ۵.** اثر صلبی بر بازدهٔ کوانتومی

را ببینید). این صلبی سرعت آسایش ناتابشی را تا حدی کاهش می‌دهد که آسایش به‌وسیلهٔ فلوئورسانی فرصت وقوع می‌یابد. مثالهای مشابه زیادی را می‌توان ذکر کرد. مضافاً، زمانی‌که رنگهای فلوئورسان‌کننده بر روی یک سطح جامد جذب سطحی می‌شوند، اغلب افزایشی در نشر حاصل می‌شود؛ در اینجا ممکن است اثر مشاهده‌شده را به حساب صلبی تأمین‌شده توسط سطح جامد گذاشت.

**مولکولهای سخت یا کمپلکسها تمایل به فلوئورسان‌کردن دارند.**

افزایش در فلوئورسانی برخی از عوامل کی‌لیت‌ساز آلی هنگام کمپلکس‌شدن با یک یون فلزی را نیز می‌توان به حساب تأثیر صلبی گذاشت. مثلاً، شدت فلوئورسانی ۸ـهیدروکسی‌کینولین بسیار کمتر از شدت فلوئورسانی کمپلکس روی آن است (شکل ۲۳ـ۶ را ببینید).




**شکل ۲۳ـ۶.** اثر صلبی بر فلوئورسانی

### آثار دما و حلال

بازدهٔ کوانتومی فلوئورسانی بیشتر مولکولها با افزایش دما کاهش می‌یابد، زیرا افزایش فراوانی برخوردها در دماهای بالا احتمال غیرفعالسازی از طریق برخورد را زیاد می‌کند. کاهش در گرانروی حلال به نتیجهٔ مشابهی منجر می‌شود.

## ۲۳ ب. اثر غلظت بر روی شدت فلوئورسانی

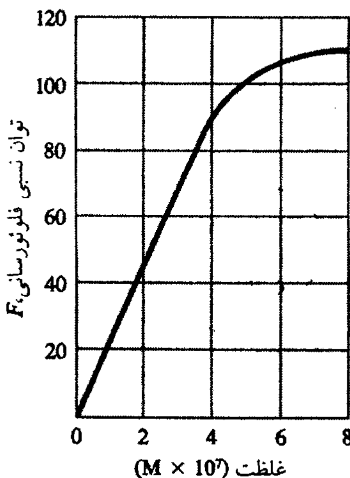
توان تابش فلوئورسان $F$ با توان تابش باریکهٔ برانگیختگی جذب‌شده توسط سیستم متناسب است:

$$F = K'(P_{\circ} - P) \qquad (۱\text{-}۲۳)$$

در اینجا $P_{\circ}$ توان باریکهٔ فرودی به محلول و $P$ توان آن پس از عبور از طول b محیط است. ثابت $K'$ به بازده کوانتومی فلوئورسانی بستگی دارد. مضافاً همان‌طور که در نکتهٔ ۲۳ـ۱ نشان داده شده است، در $P_{\circ}$ ثابت

$$F = Kc \qquad (۲\text{-}۲۳)$$

که در آن $C$ غلظت گونهٔ فلوئورسان و $K$ ثابت متناسب است. بنابراین، منحنی توان فلوئورسان یک محلول در برابر غلظت گونهٔ نشرکننده باید در غلظتهای پایین خطی باشد و معمولاً خطی است. وقتی $C$ به‌حدی بزرگ شود که جذب بیشتر از حدود ۰٫۰۵ (یا عبور کمتر از حدود ٪۹۰) شود، خطی‌بودن منحنی از بین می‌رود و $F$ در زیر برونیابی منحنی خط راست واقع می‌شود (شکل ۲۳ـ۷ را ببینید). این اثر نتیجهٔ خود فرونشانی است که در آن مولکولهای آنالیت،




**شکل ۲۳ـ۷.** منحنی درجه‌بندی برای تعیین طیف فلوئورسان سنجی تریپتوفان در پروتئینهای محلول حاصل از عدسی چشم پستانداران

**نکتهٔ ۲۳ـ۱**

**چگونه فلوئورسانی به‌غلظت ارتباط دارد؟**

به منظور مرتبط ساختن $F$ به غلظت $C$ ذرهٔ فلوئورسان‌کننده، قانون بیر را به صورت زیر می‌نویسیم

$$\frac{P}{P_{\circ}} = 10^{-\varepsilon bc}$$

در اینجا $\varepsilon$ ضریب مولی گونه‌های فلوئورسان‌کننده، و $\varepsilon bc$ جذب $A$ است. با جایگزینی این معادله در معادله ۲۳ـ۱، داریم

$$F = K'P_{\circ}\,(1 - 10^{-\varepsilon bc})$$

بسط توانی عبارت نمایی در این معادله می‌دهد

$$F = K'P_0\left[2{,}3\,\varepsilon bc - \frac{(-2{,}3\,\varepsilon bc)^2}{2!} - \frac{(-2{,}3\,\varepsilon bc)^3}{3!} - \ldots\right]$$

در صورتی‌که $\varepsilon bc = A < 0{,}05$ باشد، تمام جمله‌های بعدی داخل کروشه در مقایسه با جمله نخست آن کوچک‌اند و می‌توان نوشت

$$F = 2{,}3\,K'\varepsilon bcP_{\circ} \qquad (23\text{-}3)$$

یا در $P_{\circ}$ ثابت

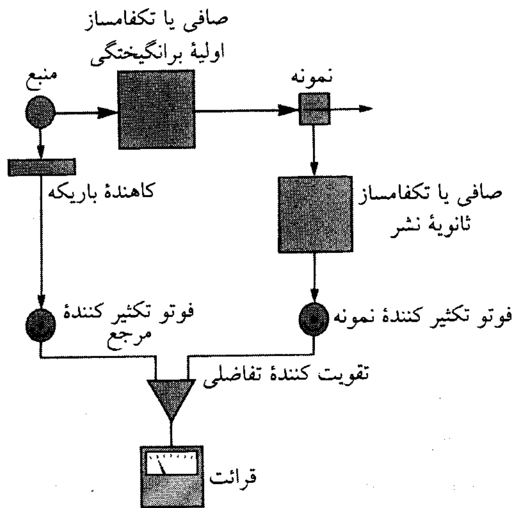
$$-F = Kc$$

(که معادلهٔ ۲۳ـ۲ است).

فلوئورسانی تولید شده به وسیلهٔ سایر مولکولهای آنالیت را جذب می‌کنند. در واقع، در غلظتهای بسیار زیاد، $F$ به یک ماکسیمم می‌رسد و سپس با افزایش غلظت شروع به کاهش می‌کند.

## ۲۳ ج. دستگاههای فلوئورسانی

یک آرایش نوعی از اجزای فلوئورسان‌سنج و طیف‌سنج فلوئورسان‌سنج در شکل ۲۳ـ۸ نشان داده شده است. این اجزای مشابه اجزای تشریح‌شده در بخش ۲۰ج برای طیف‌بینی فرابنفش / مرئی است. در یک فلوئورسان‌سنج مانند یک نورسنج برای انتخاب طول‌موج از صافی استفاده




**شکل ۲۳ـ۸.** اجزای یک فلوئورسان‌سنج یا یک طیف فلوئورسان‌سنج

می‌شود. در مقابل، در اغلب طیف فلوئورسان‌سنجها از یک صافی برای محدودکردن تابش برانگیختگی و از یک تکفامساز با توری پراش برای پاشیدن تابش فلوئورسان از نمونه استفاده می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۲۳ـ۸ نشان داده شده است، معمولاً دستگاههای فلوئورسانی، به منظور جبران افت و خیز در توان منبع، دارای طرح دو پرتوی‌اند. باریکهٔ هدایت‌شده به سمت نمونه ابتدا از یک صافی یا تکفامساز اولیه می‌گذرد که وظیفهٔ آن عبور تابشی است که فلوئورسانی را برمی‌انگیزد و تابشی را که متناظر با طول‌موج فلوئورسانی است، حذف یا محدود می‌کند. تابش فلوئورسانی نمونه در تمامی جهات نشر می‌شود اما مناسبترین زاویهٔ مشاهدهٔ آن زاویهٔ قائم نسبت به باریکهٔ برانگیختگی است؛ در بقیهٔ زاویه‌ها، افزایش پراکندگی توسط محلول و دیواره‌های سلول ممکن است موجب خطاهای بزرگی در اندازه‌گیری شدت فلوئورسانی شود. تابش نشرشده پس از عبور از یک صافی یا تکفامساز دوم که پیک فلوئورسانی را برای اندازه‌گیری مجزا می‌کند، به یک آشکارساز فوتوالکتریک می‌رسد.

باریکهٔ مرجع از یک تضعیف‌کننده عبور می‌کند تا توان آن‌را تا حدود توان تابش فلوئورسانی کاهش دهد (کاهش توان معمولاً با ضریب ۱۰۰ یا بیشتر است). سپس علامتهای حاصل از فوتولوله‌های مرجع و نمونه با یک تقویت‌کنندهٔ تفاضلی که خروجی آن روی یک سنجه نمایش داده یا ثبت می‌شود، پردازش می‌گردد.

پیچیدگی، مشخصات عملکرد و قیمت فلوئورسان‌سنجها و طیف فلوئورسان‌سنجها

به‌حدی تفاوت دارند که در مورد دستگاههای مشابه برای اندازه‌گیریهای جذبی مشاهده می‌شود. در بسیاری موارد، دستگاههای مجهز به صافی در مقایسه با دستگاههایی که به تکفامساز مجهزند برای کارهای تجزیه‌ای کمّی مناسبترند. عموماً، فلوئورسان‌سنجها به دلیل اینکه صافیهای ظرفیت عبور بیشتری در مقایسه، با تکفامسازها دارند، از طیف فلوئورسان‌سنجها حساسترند. به علاوه، منبع و آشکارساز در دستگاههای ساده‌تر را می‌توان در فاصله نزدیکتری نسبت به نمونه قرار داد که این امر حساسیت را افزایش می‌دهد.

## ۲۳ د. کاربرد روشهای فلوئورسانی

حساسیت روشهای فلوئورسان‌سنجی عموماً یک تا سه مرتبه بزرگی بیشتر از روشهای جذبی است، زیرا حساسیت اولی را می‌توان با افزایش توان باریکهٔ برانگیختگی (معادله ۲۳ـ۳) و یا تقویت علامت آشکارساز افزایش داد. توجه کنید که هیچ‌کدام از این عوامل حساسیت روشهای جذبی را بهبود نمی‌بخشند، زیرا پارامتر وابسته به غلظت در قانون بیر لگاریتم یک نسبت است:

$$c = k \log (P_0/P)$$

در اینجا $k = 1/ab$. افزایش توان $P_0$ توان $P$ را به یک نسبت افزایش می‌دهد و بنابراین هیچ اثری بر حساسیت ندارد. به طور مشابه، افزایش تقویت علامت آشکارساز، دو کمیت اندازه‌گیری‌شده را به یک اندازه تحت تأثیر قرار می‌دهد و به هیچ بهبودی در حساسیت منجر نمی‌شود.

### ۲۳ د ـ ۱. روشهای تجزیهٔ گونه‌های معدنی

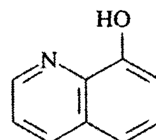
روشهای فلوئورسان‌سنجی معدنی بر دو نوع‌اند. روشهای مستقیم براساس واکنش آنالیت با یک عامل کی‌لیت‌ساز برای تشکیل یک کمپلکس فلوئورسان کننده استوارند. در مقابل، روشهای غیرمستقیم به کاهش یا *فرونشانی* فلوئورسانی یک واکنشگر در نتیجهٔ واکنش آن با آنالیت بستگی دارند. اثر فرونشانی عمدتاً برای اندازه‌گیری آنیونها به‌کار می‌روند.

موفقیت‌آمیزترین واکنشگرهای فلوئورسان‌سنجی برای اندازه‌گیری کاتیونها، ترکیبات آروماتیک دارای دو یا تعداد بیشتری گروههای عاملی دهنده‌اند که تشکیل کی‌لیت با یون فلزی را میسّر می‌سازند. چند نمونه از واکنشگرهای فلوئورسان‌سنجی و کاربرد آنها در جدول ۲۳ـ۲ و شکل ۲۳ـ۹ نشان داده شده است. برای اغلب این واکنشگرها، کاتیون به درون محلولی از واکنشگر در یک حلال آلی امتزاج‌ناپذیر مانند کلروفرم استخراج می‌شود. سپس فلوئورسانی محلول آلی اندازه‌گیری می‌شود [۱].

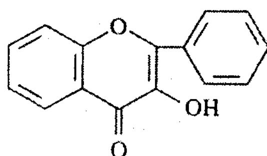
**جدول ۲۳-۲** روشهای فلوئورسانی برگزیده برای گونه‌های معدنی [۲].

| یون | واکنشگر | طول‌موج، nm جذب | طول‌موج، nm فلوئورسانی | حساسیت μg/mL | مزاحم |
|---|---|---|---|---|---|
| $Al^{3+}$ | آلیزارین گارنت R | ۴۷۰ | ۵۰۰ | ۰٫۰۰۷ | Be، Co، Cr، Cu، $F^-$، $NO_3^-$، Ni، $PO_4^{3-}$، Th، Zr |
| $F^-$ | کمپلکس Al آلیزارین گارنت R (فرونشانی) | ۴۷۰ | ۵۰۰ | ۰٫۰۰۱ | Be، Co، Cr، Cu، Fe، Ni، $PO_4^{3-}$، Th، Zr |
| $B_4O_7^{2-}$ | بنزویین | ۳۷۰ | ۴۵۰ | ۰٫۰۴ | Be، Sb |
| $Cd^{2+}$ | ۲-(۰-هیدروکسی‌فنیل)-بنزوکسازول | ۳۶۵ | آبی | ۲٫۰۰۱ | $NH_3$ |
| $Li^+$ | ۸-هیدروکسی‌کینولین | ۳۷۰ | ۵۸۰ | ۰٫۲ | Mg |
| $Sn^{4+}$ | فلاوانول | ۴۰۰ | ۴۷۰ | ۰٫۱ | $F^-$، $PO_4^{3-}$، Zr |
| $Zn^{2+}$ | بنزویین | — | سبز | ۱۰٫۰۰۱ | B، Be، Sb، یونهای رنگی |

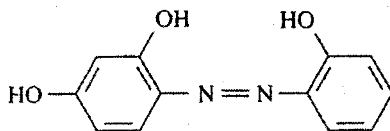
کارایی آسایش ناتابشی کی‌لیتهای فلزات واسطه به‌حدی است که با فلوئورسانی این گونه‌ها به‌ندرت مواجه می‌شویم. لازم به ذکر است که بیشتر فلزات واسطه در ناحیهٔ فرابنفش یا مرئی جذب دارند، در حالی‌که یونهای فلزات غیرواسطه در این ناحیه جذب ندارند. به این دلیل،



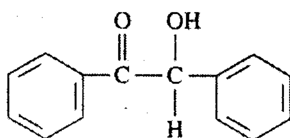

۸-هیدروکسی کینولین
(واکنشگر برای Al، Be ودیگر یونهای فلزی)




فلاوانول
(واکنشگر برای Zr و Sn)




آلیزارین گارنت R
(واکنشگر برای Al، $F^-$)




بنزویین
(واکنشگر برای B، Zn، Ge و Si)

**شکل ۲۳-۹.** بعضی از واکنشگرهای فلوئورسان‌سنجی برای کاتیونها

فلوئـورسان‌سنجی مکمـل روشهای طیـف نورسنجی بـرای اندازه‌گیری کاتیونهاست.

## ۲۳ د ـ ۲. روشهای تجزیه گونه‌های آلی و زیست‌شیمیایی

تعداد کاربرد روشهای فلوئورسان‌سنجی در مورد مسائل مواد آلی جالب است. ویسلر و رایت مهمترین این کاربردها را در چند جدول خلاصه کرده‌اند [۳]. بیش از صد مبحث تحت عنوان «مواد آلی و زیست‌شیمیایی عمومی» شامل مواد گوناگونی نـظیر آدنـین، آنـترانـیلیک اسـید، هیدروکربنهای چندحلقه‌ای آروماتیک، سیستئین، گوانیدین، ایندول، نفتولها، بعضی از گازهای اعصاب، پروتئینها، سالیسیلیک اسید، اسکاتول، تریپتوفان، اوریک اسـید و وارفـارین یـافت می‌شود. حدود پنجاه عامل دارویی که می‌توانند به وسیله فلوئورسان‌سنجی اندازه‌گیری شوند فهرست شده است. در بین این عوامل می‌توان از آدرنالین، الکیل‌مورفین، کـلروکوئین، داروی دیژیتالیس، لیزرجیک اسید دی‌اتیل‌آمید (LSD)، پنی‌سیلین، فنوباربیتال، پروکائین و رزرپین نام برد. در این جدولها، روشهایی برای تجزیه ده استرویید و همین تعداد آنزیم و کوانزیم ثبت شده است. بعضی از محصولات گیاهی فهرست‌شده عبارت‌انـد از کـلروفیل، ارگـات آلکـالوییدها، رائولفیا سرپنتیا آلکالوییدها، فلاوونوییدها و روتنون.

بدون شک، مهمترین کاربرد فـلوئورسان‌سنجی در تـجزیهٔ مـحصولات غـذایـی، داروهـا، نمونه‌های بـالینی و مـحصولات طـبیعی است. حسـاسیت و گـزینش‌پذیری ایـن روش، آن‌را بخصوص در این رشته‌ها با ارزش می‌سازد.

# ۲۳ هـ. سؤالات و مسائل

۲۳ـ۱. اصطلاحات زیر را به طور مختصر شرح دهید.

*(الف) فلوئورسانی

(ب) آسایش ارتعاشی

*(ج) تبدیل درونی

(د) فلوئورسانی رزونانسی

*(هـ) جابه‌جایی استوکس

(و) بهرهٔ کوانتومی

*(ز) خود فرونشانی

۲۳ـ۲. آسایش ارتعاشی و آسایش الکترونی چه شباهتی با یکدیگر دارند؟ چه تفاوتی با هم دارند؟

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

*۲۳ـ۳. چرا بعضی از ترکیبات جاذب، فلوئورسانی می‌کنند و بعضی دیگر فلوئورسانی نمی‌کنند؟

۲۳ـ۴. چه ویژگیهای ساختاری فلوئورسانی را بهبود می‌بخشد؟

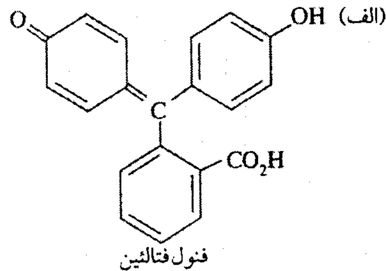
*۲۳ـ۵. اجزای یک دستگاه فلوئورسان‌سنج را شرح دهید.

۲۳ـ۶. چرا اغلب دستگاههای فلوئورسان‌سنجی طرح دو پرتوی دارند؟

*۲۳ـ۷. چرا دستگاههای فلوئورسان‌سنجی در مقایسه با طیف فلوئورسان‌سنجی برای تجزیهٔ کمّی مفیدترند؟

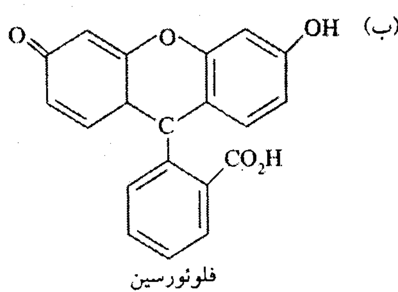
۲۳ـ۸. انتظار دارید کدامیک از ترکیبات زیر بهره کوانتومی فلوئورسانی بزرگتری داشته باشد؟ شرح دهید.

(الف)

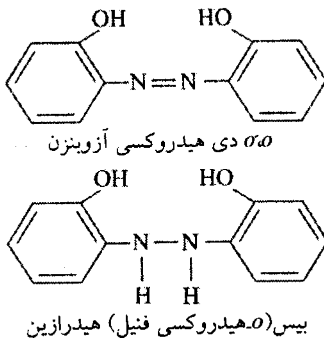



فنول‌فتالئین

(ب)




فلوئورسین




$o,o'$ دی هیدروکسی آزوبنزن

بیس($o$-هیدروکسی فنیل) هیدرازین

*۲۳ـ۹. موارد زیر را مختصراً توضیح دهید:

(الف) نشر فلوئورسانی معمولاً در طول‌موجهای بلندتری در مقایسه با تابش برانگیختگی رخ می‌دهد.

(ب) اندازه‌گیریهای فلوئورسانی در مقایسه با اندازه‌گیریهای جذبی از حساسیت بالقوهٔ بیشتری برخوردارند.

*۲۳ـ۱۰. کینین موجود در یک قرص ضد مالاریا در مقدار کافی HCl، ۱۰ر۰ M حل شد تا محلولی به حجم ۵۰۰ ml به دست دهد. سپس ۰۰ر۱۵ ml از محلول با اسید تا حجم ۰ر۱۰۰ ml رقیق شد. شدت فلوئورسان برای نمونهٔ رقیق شده در طول‌موج

۳۴۷٫۵ nm عدد ۲۸۸ را در یک مقیاس اختیاری به دست داد. شدت فلوئورسانی یک محلول ۱۰۰ ppm استاندارد کینین در شرایط اندازه‌گیری مشابه با نمونه رقیق شده برابر ۱۸۰ بود. مقدار کینین را بر حسب میلی‌گرم در قرص محاسبه کنید.

۲۳ـ۱۱. تجزیهٔ مطرح‌شده در مسئله ۲۳ـ۱۰ برای استفاده از روش افزایش استاندارد مورد تغییر قرار گرفت. مانند قبل، یک قرص در مقدار کافی ۰٫۱۰ M HCl حل شد و محلولی به حجم ۱٫۰۰۰ L تهیه گردید. از رقیق‌کردن ۲۰٫۰۰ mL نمونه تا حجم ۱۰۰ mL محلولی حاصل شد که شدت فلوئورسانی آن در طول‌موج ۳۴۷٫۵ nm برابر ۵۴۰ بود. نمونهٔ ۲۰٫۰۰ mL دوم قبل از آن که تا حجم ۱۰۰ mL رقیق شود با ۱۰٫۰ mL محلول کینین ۵۰٫۰ ppm مخلوط شد. شدت فلوئورسانی این محلول ۶۰۰ بود. میلی گرم کینین را در قرص محاسبه کنید.

*۲۳ـ۱۲. وارفارین ($C_{19}H_{16}O_4$)، از اجزای فعال داروهای ضد جانوران جونده، در ۳۸۵ nm فلوئورسان می‌کند. یک نمونهٔ ۰٫۸۴۲ گرمی برای تهیه محلول به‌کار رفت و تا حجم ۱٫۰۰۰ L رقیق شد. فلوئورسانی این محلول در ۳۸۵ nm، ۵۹۶ بود (مقیاس اختیاری). از مخلوط ۲۵٫۰۰ mL نمونه با ۵٫۰۰ mL محلول استاندارد ۰٫۲۵۰ ppm وارفارین محلولی تهیه شد که شدت فلوئورسانی آن ۶۷۰ بود. درصد وارفارین را در نمونه حساب کنید.

۲۳ـ۱۳. شکل کاهیدهٔ نیکوتین‌آمید آدنین دی‌نوکلوتید (NADH) یک کوآنزیم مهم و شدیداً فلوئورسان است. این ماده یک ماکسیمم جذب در ۳۴۰ nm و یک ماکسیمم نشر در ۴۶۵ nm دارد. محلولهای استاندارد NADH شدتهای فلوئورسانی به شرح زیر را تولید کردند:

| غلظت NADH µmol/L | شدت نسبی $I_r$ |
|---|---|
| ۰٫۲۰۰ | ۴٫۵۲ |
| ۰٫۴۰۰ | ۹٫۰۱ |
| ۰٫۶۰۰ | ۱۳٫۷۱ |
| ۰٫۸۰۰ | ۱۷٫۹۱ |

(الف) یک منحنی درجه‌بندی برای NADH رسم کنید.

(ب) یک نمونه مجهول فلوئورسانی نسبی ۱۲٫۱۶ را نشان می‌دهد. از منحنی قسمت (الف) برای تعیین غلظت NADH استفاده کنید.

(ج) برای منحنی قسمت (الف) معادلهٔ کمترین توانهای دوم را به دست آورید.

*(د) انحراف استاندارد شیب و عرض از مبدأ را برای منحنی محاسبه کنید.
*(ه) یک نمونه فلوئورسانی نسبی ۱۶ر۱۲ را نشان می‌دهد. غلظت NADH را حساب کنید.
*(و) انحراف استاندارد نسبی را برای نتیجهٔ قسمت (ه) محاسبه کنید.
*(ز) در صورتی که میانگین سه بار اندازه‌گیری ۱۶ر۱۲ باشد، انحراف استاندارد نسبی را برای نتیجهٔ قسمت (ه) حساب کنید.

۱۴-۲۳. به چهار حجم ۰ر۱۰ میلی‌لیتری از یک نمونه آب، ۰۰ر۰، ۰۰ر۱، ۰۰ر۲ و ۰۰ر۳ میلی‌لیتر محلول استاندارد NaF محتوی ۰ر۱۰ ppb $F^-$ اضافه شد. دقیقاً ۰۰ر۵ mL محلول حاوی مقدار اضافی کمپلکس Al-اسید آلیزارین گارنت R که یک کمپلکس قویاً فلوئورسان است، به هر یک اضافه و تمام محلولها تا حجم ۰ر۵۰ mL رقیق شد. شدت فلوئورسانی چهار محلول در زیر داده شده است، عقربه برای محلول شاهد عدد ۲ر۸۹ را نشان داد.

| عدد سنجه | استاندارد $F^-$ mL | نمونه، mL |
|---|---|---|
| ۲ر۶۸ | ۰۰ر۰ | ۰۰ر۵ |
| ۳ر۵۵ | ۰۰ر۱ | ۰۰ر۵ |
| ۳ر۴۱ | ۰۰ر۲ | ۰۰ر۵ |
| ۸ر۲۸ | ۰۰ر۳ | ۰۰ر۵ |

(الف) شیمی روش تجزیه‌ای را شرح دهید.
(ب) با استفاده از داده‌ها یک نمودار رسم کنید.
(ج) مقدار $F^-$ را بر حسب ppb در نمونه حساب کنید.
(د) با روش تجزیهٔ کمترین مربعات معادله‌ای به دست آورید که کاهش در فلوئورسانی را به حجم واکنشگر استاندارد ربط دهد.
(ه) مقدار $F^-$ را بر حسب ppb بر اساس رابطهٔ به دست آمده در قسمت (د) محاسبه کنید.

## مراجع

1. W. West. *Chemical Applications of Spectros copy (Techniques of Organic Chemistry,* Vol. IX. p. 730). New York: Interscience, 1956, Reprinted by premissiom of John Wiley & Sons.

2. A. Weissler and C. E. White, in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 6−178 to 6−181. New York: McGraw-Hill, 1963.
3. A. Weissler and C. E. white, in *Handbook Of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 6-182 to 6-196.
New York: McGraw-Hill, 1963.
4. A. Weissler and C. E. White, in *Handbook of Analytical Chemistry*, L. Meites, Ed., pp. 6−178 to 6−181. New York: McGraw-Hill, 1963.

# ۲۴

# طیف‌بینی اتمی

طیف‌بینی اتمی برای تعیین کیفی و کمّی حدود ۷۰ عنصر به‌کار می‌رود. حساسیت روشهای اتمی نوعاً در گسترهٔ قسمت در میلیون تا قسمت در بیلیون قرار دارد. سرعت، سهولت کاربرد، گزینش‌پذیری زیاد غیرمعمول و قیمت مناسب دستگاه از دیگر مزایای این روشهاست.[۱]

تعیین گونه‌های اتمی را می‌توان تنها در یک محیط گازی که در آن اتمهای مجزا (یا گاهی یونهای عنصری باشند $Fe^{+}$، $Mg^{+}$ یا $Al^{+}$) کاملاً از یکدیگر جدا شده‌اند انجام داد. در نتیجه، اولین مرحله در تمام فرایندهای طیف‌بینی اتمی، *اتم‌سازی* است، یعنی فرایندی که در آن نمونه تبخیر و تجزیه می‌شود تا اتم گازی را تولید کند. کارایی و تکرارپذیری مرحلهٔ اتم‌سازی تا حد زیادی حساسیت، دقت و صحت روش را تعیین می‌کند؛ در واقع، اتم‌سازی بحرانی‌ترین مرحله در طیف‌بینی اتمی است.

---

**اتم‌سازی فرایندی است که در آن نمونه با اتمها یا یونهای عنصری گازی تبدیل می‌شود.**

---

همان‌طور که در جدول ۲۴-۱ نشان داده شده است، روشهای مختلفی برای اتمی‌کردن نمونه‌ها جهت مطالعات طیف‌بینی اتمی به‌کار می‌رود. پرکاربردترین این روشها، اتم‌سازی شعله‌ای است که جزئیات آن در این فصل بحث می‌شود. توجه کنید که نمونهٔ اتمی‌شده با شعله، طیفهای جذبی، نشری و فلوئورسانی اتمی را تولید می‌کند. همچنین به اختصار سه روش دیگر اتم‌سازی: گرمابرقی، پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی و پلاسمای جریان مستقیم را که در جدول ۲۴-۱ فهرست شده است بررسی می‌کنیم.

---

۱. در رابطه با نظریه و کاربردهای طیف‌بینی اتمی، مراجع ۱ و ۲ و ۳ را ببینید.

جدول ۲۴ـ۱ دسته‌بندی روشهای طیفی اتمی

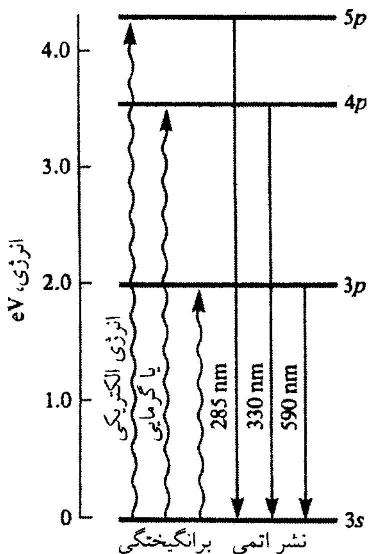
| روش اتم‌سازی | دمای نوعی اتم‌سازی °C | اساس روش | نام متداول و علامت اختصاری روش |
|---|---|---|---|
| شعله | ۱۷۰۰ تا ۳۱۵۰ | جذب | طیف‌بینی جذب اتمی، AAS |
| | | نشر | طیف‌بینی نشر اتمی، AES |
| | | فلوئورسانی | طیف‌بینی فلوئورسانی اتمی، AFS |
| گرمابرقی | ۱۲۰۰ تا ۳۰۰۰ | جذب | طیف‌بینی جذب اتمی گرمابرقی |
| | | فلوئورسانی | طیف‌بینی فلوئورسانی اتمی گرمابرقی |
| پلاسمای جفت‌شده القایی آرگون | ۶۰۰۰ تا ۸۰۰۰ | نشر | طیف‌بینی پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی، ICP |
| | | فلوئورسانی | طیف‌بینی فلوئورسانی پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی |
| پلاسمای جریان مستقیم آرگون | ۶۰۰۰ تا ۱۰۰۰۰ | نشر | طیف‌بینی پلاسمای DC، DCP |
| قوس الکتریکی | ۴۰۰۰ تا ۵۰۰۰ | نشر | طیف‌بینی نشری با منبع قوس الکتریکی |
| جرقهٔ الکتریکی | ۴۰۰۰۰ (؟) | نشر | طیف‌بینی نشری با منبع جرقهٔ الکتریکی |

## ۲۴ الف . منابع طیفهای اتمی

طیفهای نشر، جذب و فلوئورسانی اتمی خیلی ساده‌تر از طیفهای مولکولی متناظرند، زیرا اتمها حالتهای ارتعاشی و چرخشی ندارند. بنابراین، طیف نشر، جذب و فلوئورسانی اتمی از تعداد محدودی پیکهای باریک یا خطوط تشکیل شده‌اند:

### ۲۴ الف ـ ۱. طیف نشری

در شکل ۲۴ـ۱ نمودار تراز انرژی جزئی برای سدیم اتمی که سه منبع از مهمترین خطوط نشری آن را نشان می‌دهد آمده است. این خطوط به وسیلهٔ گرمادادن سدیم گازی در شعله تا دمای ۲۰۰۰ °C الی ۳۰۰۰ °C تولید می‌شوند. گرما، الکترونهای تک لایهٔ خارجی اتمها را از اوربیتال $3s$ حالت پایه به اوربیتالهای $3p$، $4p$ یا $5p$ حالت برانگیخته ارتقا می‌دهد. پس از یک میکروثانیه یا کمتر، اتمهای برانگیخته به حالت پایه برمی‌گردند و انرژی خود را به صورت فوتونهای تابش مرئی یا فرابنفش از دست می‌دهند. همان‌طور که در سمت راست شکل نشان داده شده است. طول‌موجهای تابش نشری ۵۹۰، ۳۳۰ و ۲۸۵ nm است.




**شکل ۲۴ـ۱.** منبع سه خط نشری سدیم

## ۲۴ الف ـ ۲. طیفهای جذبی

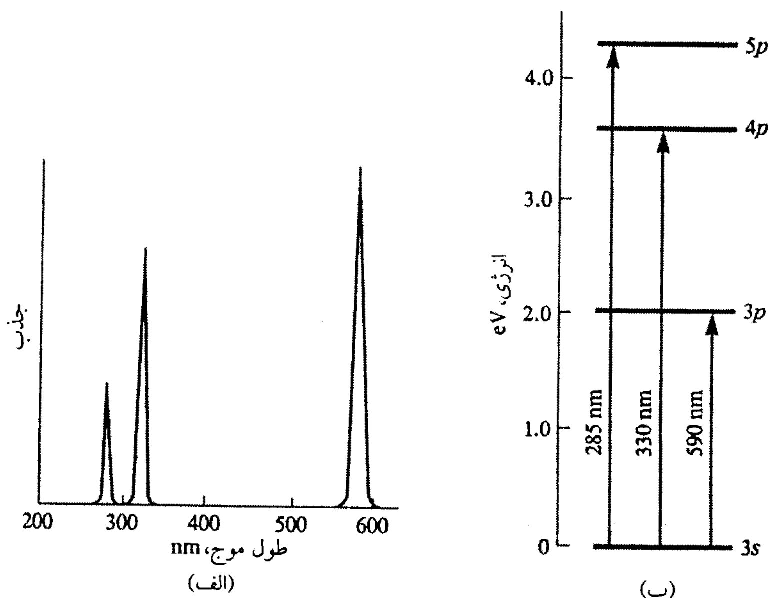
سه پیک از چند پیک جذبی بخار سدیم در شکل ۲۴ـ۲ الف نشان داده شده است. منشأ این پیکها در نمودار انرژی جزئی شکل ۲۴ـ۲ ب نمایش داده شده است. در اینجا، جذب تابش در طول‌موجهای ۲۸۵، ۳۳۰ و ۵۹۰ nm، الکترون تک لایهٔ خارجی اتم سدیم را از تراز انرژی ۳$s$ حالت پایه به ترتیب به اوربیتالهای ۳$p$، ۴$p$ و ۵$p$ برانگیخته، ارتقا می‌دهد. پس از چند میکروثانیه، اتمهای برانگیخته به وسیلهٔ انتقال انرژی اضافی خود به اتمها یا مولکولهای دیگر در محیط، به حالت پایه برمی‌گردند.

طیفهای جذبی و نشری سدیم نسبتاً ساده و متشکل از حدود ۴۰ پیک است. برای عناصری که چند الکترون خارجی قابل برانگیختگی دارند، طیف جذبی ممکن است خیلی پیچیده‌تر و متشکل از صدها پیک باشد.

# ۲۴ ب . طیف‌بینی اتمی براساس اتم‌سازی شعله‌ای

همان‌طور که در جدول ۲۴ـ۱ نشان داده شده است، سه نوع طیف‌بینی اتمی براساس اتم‌سازی شعله‌ای وجود دارد: (۱) طیف‌بینی جذب اتمی (AAS)، (۲) طیف‌بینی نشر اتمی (AES) و (۳) طیف‌بینی فلوئورسانی اتمی (AFS). دو روش اول را مدنظر قرار می‌دهیم.

در اتم‌سازی شعله‌ای، محلول آنالیت (معمولاً آبی) به ابر یا مه تبدیل و به وسیلهٔ جریانی از اکسندهٔ گازی و یا سوخت به داخل شعله حمل می‌شود. طیفهای نشری و جذبی، در محیط گازی داغ حاصل تولید می‌شوند.



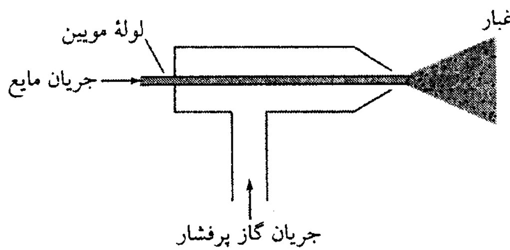

**شکل ۲۴-۲.** (الف) طیف جذبی جزئی برای بخار سدیم؛ (ب) گذارهای الکترونی مسئول خطوط در (الف)

## ۲۴ ب - ۱ . اتم‌سازهای شعله‌ای

اتم‌ساز شعله‌ای شامل یک مهپاش بادی است که محلول نمونه را به مه یا غباری که بعداً وارد شعله می‌شود، تبدیل می‌کند. چنین مهپاشی از نوع لوله‌های هم‌مرکز نشان داده شده در شکل ۲۴-۳ است که در آن نمونهٔ مایع به وسیله بخار پرفشار گازی که در اطراف نوک لوله جریان دارد به درون لولهٔ مویین کلیده می‌شود (*اثر برنولی*). این فرایند انتقال مایع مکش نامیده می‌شود. جریان سریع گاز، مایع را به قطره‌های ریز با اندازه‌های مختلف تفکیک می‌کند که سپس وارد شعله می‌شوند. مهپاشهای با جریان متقاطع که در آنها گاز با فشار زیاد تحت زاویه قائم نسبت به نوک لوله مویین جریان می‌یابد نیز به‌کار می‌روند. در اغلب اتم‌سازها، گاز پرفشار، اکسنده است و غبار محتوی اکسنده بعداً با سوخت مخلوط می‌شود.

---

**در حقیقت اوربیتالهای اتمی $p$ به دو تراز انرژی که فقط تفاوت اندکی در انرژی دارند شکافته می‌شوند. اختلاف انرژی بین دو تراز آن‌قدر کوچک است که همان‌طور که در شکل ۲۴-۱ نشان داده شده است، طیف نشری به صورت یک خط تک ظاهر می‌شود. با استفاده از یک طیف‌سنج با قدرت تفکیک خیلی زیاد، هر یک از خطوط به صورت دوتایی پدیدار می‌شود.**




**شکل ۲۴-۳.** یک مهپاش با لولهٔ هم‌مرکز

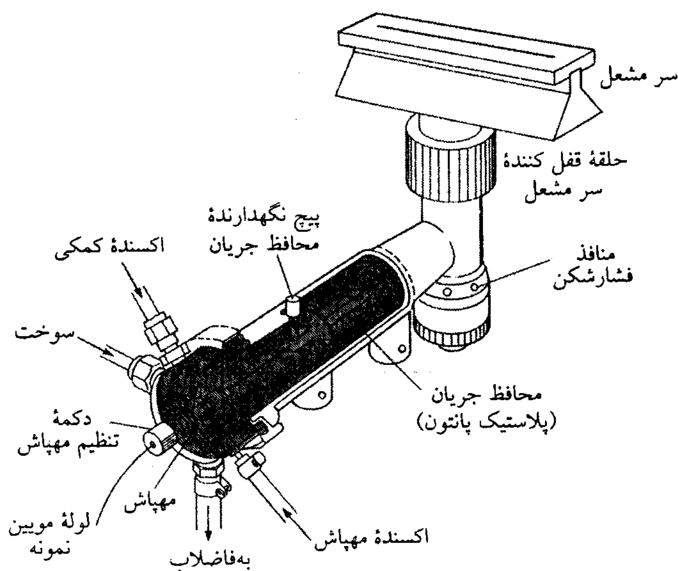
**توجه کنید که طول پیکهای جذب و نشر سدیم یکسان است.**

نمودار یک مشعل با جریان آرام تجاری نوعی که یک مهپاش با لولهٔ هم‌مرکز را به‌کار می‌گیرد در شکل ۲۴-۲ نشان داده شده است. غبار با سوخت مخلوط می‌شود و از میان یک سری تیغه که تمام قطره‌ها بجز ریزترین آنها از حذف می‌کند، می‌گذرد. در نتیجهٔ وجود تیغه‌ها، قسمت عمده نمونه در ته محفظهٔ اختلاط جمع و از آنجا به مخزن فاضلاب هدایت می‌شود. غبار، اکسنده و سوخت از یک مشعل شکاف‌دار عبور کرده و شعله‌ای به طول ۵ یا ۱۰ cm ایجاد می‌کنند.

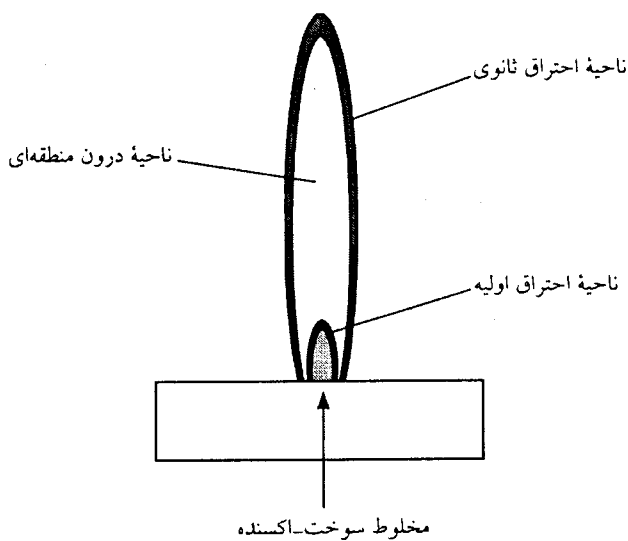
مشعلهای با جریان آرام شعله‌ای نسبتاً آرام و مسیری طولانی تأمین می‌کنند. این خواص حساسیت و تکرارپذیری را افزایش می‌دهند. محفظهٔ اختلاط در این نوع مشعل حاوی یک مخلوط بالقوه انفجاری است که اگر سرعت جریانها کافی نباشد ممکن است با پس‌زدن شعله مشتعل شود. توجه کنید که مشعل در شکل ۲۴-۴، به همین دلیل، به منافذ آزادکردن فشار مجهز است.

## ۲۴ ب ـ ۲. خواص شعله‌ها

هنگامی‌که نمونهٔ مهپاشیده به داخل شعله حمل می‌شود. حلال در *ناحیهٔ احتراق اولیهٔ* شعله که درست بالای نوک مشعل قرارگرفته است (شکل ۲۴-۵) تبخیر می‌شود. ذرات جامد بسیار ریز حاصل به ناحیه‌ای در مرکز شعله به نام *ناحیهٔ درون منطقه‌ای* منتقل می‌شوند. اینجا در این داغترین قسمت شعله، اتمهای گازی و یونهای اولیه از ذرات جامد تشکیل می‌شوند. در این ناحیه برانگیختگی طیفهای نشر اتمی نیز رخ می‌دهد. سرانجام، اتمها و یونها به لبهٔ خارجی یا *ناحیهٔ احتراق ثانوی*، یعنی جایی‌که قبل از پاشیده‌شدن محصولات اتم‌سازی به داخل اتمسفر ممکن است اکسایش رخ دهد، حمل می‌شوند. از آنجاکه سرعت عبور مخلوط سوخت / اکسنده از شعله زیاد است، تنها کسری از نمونه متحمل تمام این فرایندها می‌شود؛ در واقع، شعله یک اتم‌ساز بسیار مؤثر نیست.




**شکل ۲۴ـ۴.** مشعل با جریان آرام




**شکل ۲۴ـ۵.** نواحی شعله

**انواع شعله‌های به‌کار رفته در طیف‌بینی اتمی**

سوختها و اکسنده‌های متداول به‌کار رفته در طیف‌بینی شعله‌ای و گسترهٔ تقریبی دمای قابل حصول با هر یک از این مخلوطها در جدول ۲۴ـ۲ فهرست شده است. توجه کنید که هنگام استفاده از هوا به عنوان اکسنده، دماهای °C ۱۷۰۰ تا °C ۲۴۰۰ با سوختهای مختلف به دست می‌آید. در این دماها فقط گونه‌هایی مانند فلزات قلیایی و قلیایی خاکی که به‌آسانی برانگیخته می‌شوند، طیفهای نشری قابل استفاده‌ای تولید می‌کنند. برای فلزات سنگین که با سهولت کمتری برانگیخته می‌شوند، باید اکسیژن یا نیتروزو اکسید را به عنوان اکسنده به‌کار برد. این مواد اکسنده با سوختهای متداول دماهایی از °C ۲۵۰۰ تا °C ۳۱۰۰ تولید می‌کنند.

---

**مهپاشی به معنی تبدیل به افشانهٔ ریز است.**

**دستگاههای جذب اتمی شعله‌ای جدید اغلب منحصراً از مشعلهای با جریان آرام استفاده می‌کنند.**

---

**آثار دمای شعله**

هم طیف نشری و هم طیف جذبی به طرز پیچیده‌ای تحت تأثیر تغییرات دمای شعله قرار می‌گیرند. دماهای بالاتر کل جمعیت اتمی در شعله و بنابراین حساسیت را افزایش می‌دهند. به هرحال، برای برخی از عناصر، این افزایش جمعیت اتمی بیشتر از کاهش آن با اتلاف اتمها به‌وسیلهٔ یونش است.

دمای شعله همچنین تعداد نسبی اتمهای برانگیخته و نابرانگیخته در شعله را تعیین می‌کند. مثلاً، در شعلهٔ هوا / استیلن، نسبت تعداد اتمهای منیزیم برانگیخته به نابرانگیخته را می‌توان

**جدول ۲۴ـ۲** شعله‌های مورد استفاده در طیف‌بینی اتمی

| سوخت و اکسنده | دما، °C |
|---|---|
| گاز / هوا | ۱۷۰۰ تا ۱۹۰۰ |
| گاز / $O_2$ | ۲۷۰۰ تا ۲۸۰۰ |
| $H_2$ / هوا | ۲۰۰۰ تا ۲۱۰۰ |
| $H_2$ / $O_2$ | ۲۵۵۰ تا ۲۷۰۰ |
| *$C_2H_2$ / هوا | ۲۱۰۰ تا ۲۴۰۰ |
| *$C_2H_2$ / $O_2$ | ۳۰۵۰ تا ۳۱۵۰ |
| *$C_2H_2$ / $N_2O$ | ۲۶۰۰ تا ۲۸۰۰ |

* استیلن

محاسبه کرد که حدود $10^{-8}$ است، در حالی‌که، در شعلهٔ اکسیژن/استیلن که حدود $700°C$ داغتر است، این نسبت تقریباً $10^{-6}$ است. بنابراین، کنترل دما در روشهای نشر اتمی از اهمیت زیادی برخوردار است. مثلاً با یک شعلهٔ $2500°C$، افزایش دمایی معادل $10°C$ موجب می‌شود که تعداد اتمهای سدیم در حالت $3p$ حدود ۳٪ افزایش یابد. در صورتی‌که، *کاهش* متناظر در تعداد بسیار بیشتر اتمهای حالت پایه تنها حدود ۰٫۰۰۲٪ است. بنابراین، روشهای نشری که اساس آنها برجمعیت *اتمهای برانگیخته* قرار دارد در مقایسه با روشهای جذبی که در آنها علامت تجزیه‌ای به تعداد *اتمهای نابرانگیخته* وابسته است، به‌کنترل بسیار دقیقتر دمای شعله نیاز دارند.

تعداد اتمهای نابرانگیخته در یک شعلهٔ نوعی $10^3$ تا $10^{10}$ برابر بیشتر از اتمهای برانگیخته است. با توجه به این تفاوت نتیجه می‌شود که روشهای جذبی به میزان قابل ملاحظه‌ای حساستر از روشهای نشری‌اند. اما در حقیقت، متغیرهای دیگری نیز حساسیت را تحت تأثیر قرار می‌دهند و دو روش مذکور تمایل دارند در این زمینه مکمل یکدیگر باشند. این مطلب در جدول ۲۴ـ۳ آمده است.

### طیفهای جذبی و نشری در شعله‌ها

طیفهای نشر و جذب هم اتمی و هم مولکولی هنگام اتم‌سازی نمونه در شعله مشاهده می‌شوند. یک طیف نشر شعله‌ای نوعی در شکل ۲۴ـ۶ نشان داده شده است. نشر اتمی در این طیف متشکل از نوارهای باریک یا خطوط، مثلاً برای سدیم در ۳۳۰ nm، برای پتاسیم در حدود ۴۰۴ nm و برای کلسیم در ۴۲۳ nm است. همچنین نوارهای پهن نشری وجود دارند که از برانگیختگی گونه‌های مولکولی مانند MgOH، MgO، CaOH و OH حاصل می‌شوند. در اینجا گذارهای ارتعاشی سوارشده بر روی گذارهای الکترونی، خطوطی نزدیک به هم تولید می‌کنند که با طیف‌سنج به طور کامل تفکیک نمی‌شوند.

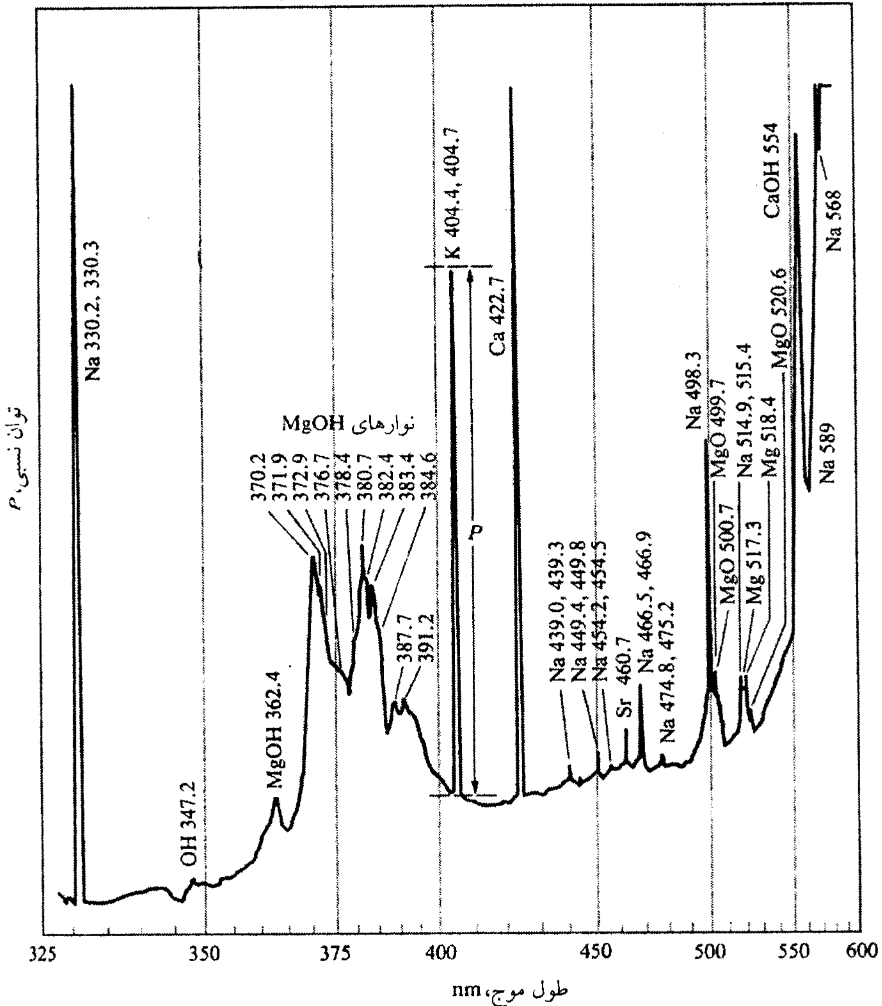
**جدول ۲۴ـ۳** مقایسهٔ حدود آشکارسازی برای عناصر مختلف با روشهای جذب و نشر شعله‌ای*

| جذب شعله‌ای حساستر است | حساسیت دو روش یکسان است | نشر شعله‌ای حساستر است |
|---|---|---|
| Ag, As, Au, B, | Cr, Cu, Dy, Er, | Al, Ba, Ca, Eu, |
| Be, Bi, Cd, Co | Gd, Ge, Mn, Mo | Ga, Ho, In, K, |
| Fe, Hg, Ir, Mg, | Nb, Pd, Rh, Sc, | La, Li, Lu, Na, |
| Ni, Pb, Pt, Sb, | Ta, Ti, V, Y, | Nd, Pr, Rb, Re |
| Se, Si, Sn, Te, | Zr | Ru, Sm, Sr, Tb, |
| Zn | | Tl, Tm, W, Yb |

* مرجع ۴ را ببینید.

**پهنای پیکهای نشر اتمی در حدود $10^{-3}$nm است.**

طیف جذب اتمی به‌ندرت ثبت می‌شود، زیرا برای انجام این کار به تفکامساز پیشرفته‌ای که تابشی با پهنای نوار باریک غیرمعمول تولید کند، نیاز است. ظاهر چنین طیفهایی بسیار شبیه شکل ۲۴ـ۶ است و پیکهای جذب هم اتمی و هم مولکولی وجود دارند. در اینجا محور عمودی به جای توان نسبی، جذب است.




**شکل ۲۴ـ۶.** طیف نشری شورآب به دست آمده با شعلهٔ اکسی‌هیدروژن [۵]

### یونش در شعله‌ها

تمام عناصر تا درجه‌ای در شعله یونیده می‌شوند که این امر به مخلوطی از اتمها، یونها و الکترونها در محیط داغ منجر می‌شود. مثلاً، هنگامی‌که نمونه‌ای محتوی باریم اتمی شود، تعادل



$$Ba \rightleftharpoons Ba^+ + e^-$$

در ناحیهٔ درون *منطقه‌ای* شعله برقرار می‌گردد. موقعیت این تعادل به دمای شعله و غلظت کل باریم و همچنین به غلظت الکترونهای حاصل از یونش *تمام عناصر* دیگر موجود در نمونه بستگی دارد. در دماهای داغترین شعله‌ها ($> ۳۰۰۰ K$) تقریباً نیمی از باریم به شکل یونی وجود دارد. طیفهای نشری و جذبی Ba و $Ba^+$ کاملاً متفاوت‌اند. بنابراین، در یک شعله با دمای بالا، در طیف، یکی برای اتم باریم و یکی برای یون آن ظاهر می‌شود. به این دلیل (و دلایل دیگر) کنترل دمای شعله در طیف‌بینی شعله‌ای اهمیت زیادی دارد.

---

**یونش یک گونهٔ اتمی در شعله فرایندی تعادلی است که می‌توان آن را با قانون اثر جرم مورد عمل قرار داد.**

**طیف یک اتم یا طیف یونهای آن کاملاً متفاوت است.**

---

## ۲۴ ب ـ ۳. طیف‌بینی جذب اتمی شعله‌ای

طیف‌بینی جذب اتمی شعله‌ای به دلیل سادگی، مؤثربودن و قیمت نسبتاً پایین، در حال حاضر پرکاربردترین روش در میان روشهای فهرست‌شده در جدول ۲۴ـ۱ محسوب می‌شود. استفاده عمومی از این فن برای تجزیهٔ عنصری به وسیله شیمیدانان از اوایل سال ۱۹۵۰ آغاز و پس از آن سریعاً رشد کرد. دلیل اینکه روشهای جذب اتمی تا آن زمان کاربرد گسترده‌ای نیافت، بستگی مستقیم این روشها به مسائل ناشی از پهنای باریک خطوط جذب اتمی بود.

### پهنای خطوط

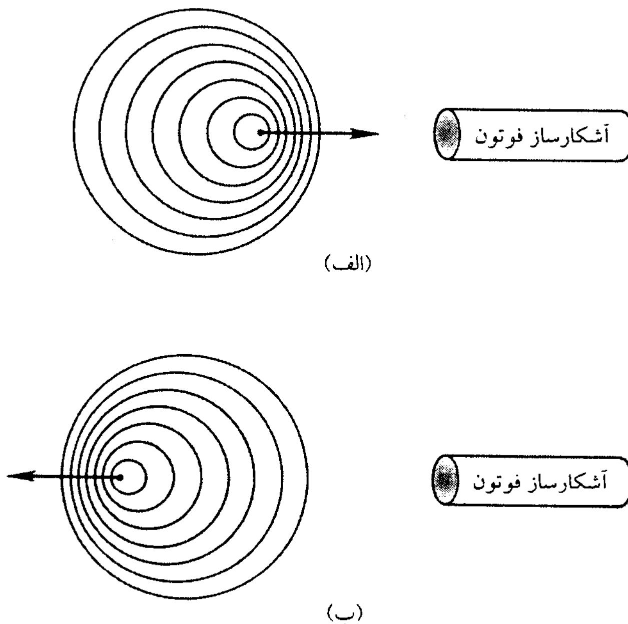
پهنای طبیعی یک خط جذب یا نشر اتمی در حدود $۱۰^{-۵} nm$ است. مع‌ذالک، دو اثر باعث می‌شوند تا خطوط طیفی با مضربی از ۱۰۰ (یا بیشتر) پهن شوند. همان‌طور که خواهیم دید، پهن‌شدگی خطوط در طراحی دستگاههای جذب اتمی نکتهٔ مهمی است.

**پهن‌شدگی دوپلری.** پهن‌شدگی دوپلری از حرکت سریع اتمها هنگام نشر تابش به وسیله آنها ناشی می‌شود. زمانی‌که نشرکننده به سمت آشکارساز حرکت می‌کند، طول‌موج تابشی که به

آشکارساز می‌رسد کمی کوتاهتر و هنگامی‌که از آشکارساز دور می‌شود اندکی بلندتر است. این تفاوت نمایانگر جابه‌جایی معروف به نام جابه‌جایی دوپلری است (شکل ۲۴-۷ را ببینید). اثر نهایی شامل افزایشی در پهنای خط نشری است. دقیقاً به همین دلیل، اثر دوپلری باعث پهن‌شدگی خطوط جذبی نیز می‌شود. این نوع پهن‌شدگی هنگامی‌که دمای شعله افزایش می‌یابد چشمگیرتر است، زیرا در نتیجهٔ افزایش دما، سرعت حرکت اتمها زیادتر می‌شود.

**پهن‌شدگی فشاری.** پهن‌شدگی فشاری از برخورد اتمها ناشی می‌شود که به تغییرات کوچکی در انرژیهای حالت پایهٔ آنها و لذا تفاوتهای ناچیزی در انرژی حالتهای پایه و برانگیخته منجر می‌گردد. مانند پهن‌شدگی دوپلری، پهن‌شدگی فشاری با ازدیاد دما، افزایش می‌یابد. از این‌رو، در دماهای بالا همیشه نوارهای جذبی و نشری پهنتری به وجود می‌آید.

**اثر پهنای باریک خط بر اندازه‌گیریهای جذب.** از آنجاکه انرژی‌گذارها برای خطوط جذب




**شکل ۲۴-۷.** علل پهن‌شدگی دوپلری. (الف) هنگامی‌که یک اتم به سمت آشکارساز فوتون حرکت و تابشی نشر می‌کند، آشکارساز اغلب ستیغ موجها را می‌بیند و تابشی با فرکانس بالاتر را آشکار می‌کند. (ب) موقعی که اتم از آشکارساز فوتون دور می‌شود و تابش نشر می‌کند، آشکارساز اغلب کمتر ستیغها را می‌بیند و بنابراین تابشی با فرکانس کمتر را آشکار می‌سازد.

اتمی دو عنصر ویژه است، روشهای تجزیه‌ای مبتنی بر جذب اتمی از گزینش‌پذیری بالایی برخوردارند. با این حال، خطوط باریک در تجزیهٔ کمّی مشکلی به وجود می‌آورند که اغلب در جذب مولکولی با آن روبه‌رو نمی‌شویم.

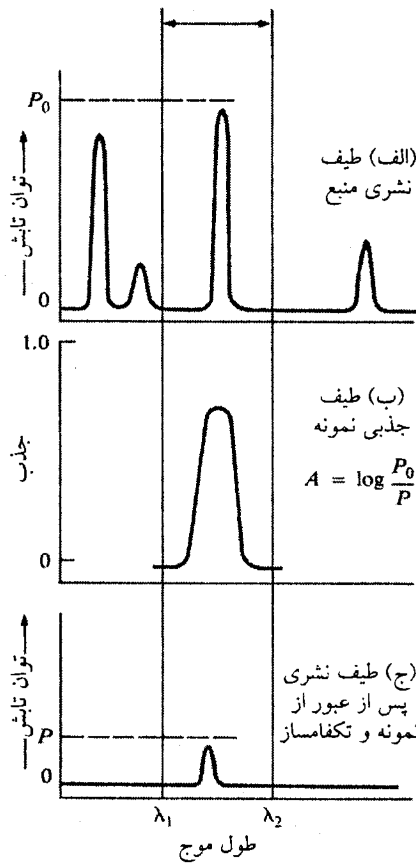
**پهنای پیکهای جذب اتمی خیلی کمتر از پهنای نوار مؤثر اغلب تکفامسازها است.**

**پهن‌شدگی دوپلری و پهن‌شدگی فشاری، هر دو به دما وابسته‌اند.**

هیچ تکفامساز معمولی قادر نیست نوار تابشی به باریکی پهنای نوار یک خط جذب اتمی نوعی (۰٫۰۰۲ تا ۰٫۰۰۵nm) تولید کند. در نتیجه، استفاده از تابشی که با یک تکفامساز، از یک منبع پیوسته جدا شود، بدون شک موجب انحرافات دستگاهی از قانون بیر می‌گردد (بحث مربوط به انحرافات دستگاهی از قانون بیر را در بخش ۲۱ ب ـ ۲ ببینید). علاوه براین، از آنجا که کسر تابش جذب‌شده از چنین باریکه‌ای کوچک است، آشکارساز علامتی را دریافت می‌کند که کمتر تضعیف‌شده (یعنی $P \to P_0$) و حساسیت اندازه‌گیری کاهش می‌یابد. این اثر با منحنی پایینی شکل ۲۱ـ۵ نشان داده شده است.

مشکل به وجود آمده توسط پیکهای جذبی باریک، در اواسط دههٔ ۱۹۵۰ با استفاده از تابش منبعی که نه تنها خطی *با همان طول‌موج* انتخاب‌شده برای اندازه‌گیریهای جذبی، بلکه همچنین خطی را که *باریکتر* است نشر می‌کند، برطرف گردید. مثلاً، یک لامپ بخار جیوه به عنوان منبع تابش خارجی جهت اندازه‌گیری جیوه انتخاب می‌شود. در چنین لامپی، اتمهای جیوهٔ گازی که به طریق الکتریکی برانگیخته شده‌اند، با نشر تابشی که طول‌موجهای آن برابر، با طول‌موجهای جذب‌شده به وسیله اتمهای جیوهٔ آنالیت موجود در شعله است، به حالت پایه برمی‌گردند. از آنجا که لامپ در دمایی کمتر از دمای شعله به‌کار برده می‌شود، پهن‌شدگی دوپلری و فشاری خطوط نشری لامپ به‌مراتب کمتر از پهن‌شدگی نوارهای جذبی آنالیت در شعله داغی است که آنالیت را نگه می‌دارد. بنابراین، پهنای نوار مؤثر خطوط نشرشده توسط لامپ در مقایسه با پهنای نوار متناظر پیکهای جذبی آنالیت در شعله به میزان قابل ملاحظه‌ای کمتر است.

ترفندی که عموماً در روشهای جذب اتمی به‌کار می‌رود در شکل ۲۴ـ۸ نشان داده شده است. چهار خط نشری باریک حاصل از یک منبع لامپ اتمی نوعی در شکل ۲۴ـ۸ الف نشان داده شده است. این شکل همچنین نشان می‌دهد که چگونه یکی از این خطوط به وسیله یک صافی یا تکفامساز جدا می‌شود. *طیف جذب شعله‌ای* آنالیت بین طول‌موجهای $\lambda_1$ و $\lambda_2$ در شکل ۲۴ـ۸ ب نشان داده شده است؛ توجه کنید که پهنای پیک جذب در شعله به میزان قابل توجهی از پهنای خط نشری لامپ بزرگتر است. همان‌طور که در شکل ۲۴ـ۸ ج نشان داده شده




**شکل ۲۴ـ۸.** جذب اتمی یک خط رزونانسی

است، شدت باریکهٔ فرودی، $P_\circ$، با عبور از نمونه به $P$ کاهش یافته است. از آنجا که پهنای نوار خط نشری لامپ اکنون خیلی کمتر از پهنای نوار پیک جذب در شعله است، $\log P_\circ / P$ احتمالاً با غلظت رابطهٔ خطی دارد.

## منابع خطی

دو نوع لامپ در دستگاههای جذب اتمی مورد استفاده قرار می‌گیرد: *لامپهای کاتدی توخالی* و *لامپهای تخلیه‌ای بدون الکترود*.

**لامپهای کاتدی توخالی.** مفیدترین منبع تابش برای طیف‌بینی جذب اتمی *لامپ کاتدی توخالی* است که به طور شمایی در شکل ۲۴ـ۹ نشان داده شده است. این لامپ از یک آند تنگستنی و یک کاتد استوانه‌ای قرار گرفته در یک لولهٔ شیشه‌ای درزبندی‌شدهٔ محتوی یک گاز بی‌اثر مثل آرگون تحت فشار ۱ تا ۵ torr تشکیل شده است. کاتد از فلز آنالیت ساخته می‌شود یا لایه‌ای از آن فلز را نگه می‌دارد.

اعمال پتانسیلی در حدود ۳۰۰ V بین الکترودها موجب یونش آرگون و تولید جریان ۵ تا ۱۰ mA در اثر مهاجرت کاتیونهای آرگون و الکترونها به طرف دو الکترود می‌شود. اگر پتانسیل به اندازهٔ کافی بزرگ باشد، کاتیونهای آرگون با انرژی کافی به کاتد برخورد کرده و برخی از اتمهای فلز را بیرون انداخته و به این ترتیب یک ابر اتمی تولید می‌کنند؛ این فرایند را *بیرون پرانی* می‌نامند. اتمهای فلزی بیرون پرانده‌شده که در حالت برانگیخته‌اند، در اثر برگشت به حالت پایه، طول‌موج ویژهٔ خود را نشر می‌کنند. حائز اهمیت است خاطر نشان کنیم که اتمهایی مولد خطوط نشری در لامپ در مقایسه با اتمهای آنالیت موجود در شعله از دمای بسیار کمتری برخوردارند. بنابراین، خطوط نشری لامپ در مقایسه با پیکهای جذب در شعله کمتر پهن می‌شوند. سرانجام، اتمهای فلزی بیرون پرانده‌شده مجدداً به سطح کاتد (یا دیواره‌های لامپ) نفوذ کرده و رسوب می‌کنند.

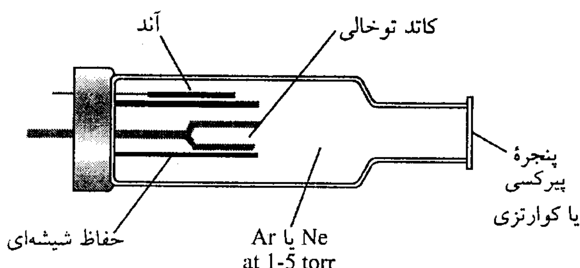
---

**بیرون پرانی فرایندی است که در آن اتمها یا یونها به وسیلهٔ باریکه‌ای از ذرات باردار بیرون انداخته می‌شوند.**

**لامپهای کاتدی توخالی، طیف‌بینی جذب اتمی را عملی ساخته‌اند.**

---

لامپهای کاتدی توخالی برای حدود ۴۰ عنصر از منابع تجاری در دسترس‌اند. کاتد بعضی از آنها شامل بیش از یک عنصر است، چنین لامپهایی خطوط طیفی لازم برای اندازه‌گیری چند




**شکل ۲۴ـ۹.** نمودار یک لامپ کاتدی توخالی

گونه را تولید می‌کنند. ابداع لامپ کاتدی توخالی به عنوان مهمترین رویداد، در سیر تکامل طیف‌بینی جذب اتمی محسوب می‌شود.

**لامپهای تخلیه الکتریکی بدون الکترود.** لامپهای تخلیه الکتریکی بدون الکترود منابع مفید طیفهای خطی اتمی‌اند و تابشهایی را تولید می‌کنند که شدت آنها معمولاً یک یا دو مرتبهٔ بزرگی بیشتر از شدت خطوط طیفی حاصل از لامپ کاتدی توخالی است. یک لامپ نوعی از یک لوله کوارتزی درزبندی شدهٔ محتوی یک گاز بی‌اثر مانند آرگون، تحت فشار چند تور و مقدار کمی از فلز آنالیت (یا نمک آن) ساخته می‌شود. لامپ هیچ الکترودی ندارد، امّا در عوض از یک میدان پرشدت تابش فرکانس رادیویی یا ریزموج نیرو می‌گیرد. در این میدان، آرگون پوشیده می‌شود و یونها به وسیله اجزای با فرکانس زیاد میدان شتاب می‌گیرند، تا اینکه آنها انرژی کافی برای برانگیختن (به وسیله برخورد) اتمهای فلزی راکه طیف آن مورد نظر است به دست می‌آورند.

لامپهای تخلیه الکتریکی بدون الکترود تجاری برای چند عنصر در دسترس است. به نظر نمی‌رسد که عملکرد این لامپها به اندازهٔ لامپ کاتدی توخالی اعتمادپذیر باشد.

## مدوله‌کردن منبع

در اندازه‌گیری جذب اتمی لازم است بین تابش حاصل از منبع و تابش ناشی از شعله تمایز قائل شویم. قسمت زیادی از تابش مربوط به‌شعله توسط تکفامساز که همیشه بین شعله و آشکارساز قرار دارد، حذف می‌شود. با این حال، برانگیختگی گرمایی کسری از اتمهای آنالیت در شعله، تابشی با طول‌موج متناظر با طول‌موجی که تکفامساز روی آن نشانش می‌شود، تولید می‌کند. از آنجا که این تابش حذف نمی‌شود، لذا به عنوان یک منبع بالقوه مزاحم عمل می‌کند.

اثر نشر آنالیت به وسیلهٔ *مدوله*‌کردن خروجی لامپ کاتدی توخالی که شدت آن در یک فرکانس ثابت افت و خیز می‌کند، حذف می‌شود. بنابراین، آشکارساز یک علامت متناوب از لامپ کاتدی توخالی و یک علامت پیوسته از شعله دریافت و این علامتها را به انواع جریانهای الکتریکی مربوط تبدیل می‌کند. سپس یک سیستم نسبتاً ساده الکترونیکی علامت dc مدوله‌نشده حاصل از شعله را حذف می‌کند و علامت ac ناشی از یک منبع را به سمت یک تقویت‌کننده و سرانجام به وسیلهٔ قرائت عبور می‌دهد.

---

**مدوله‌کردن عبارت است از تغییر عمدی و نظام‌مند بعضی از خواص یک علامت مانند فرکانس، دامنه یا طول‌موج. در AAS، خروجی منبع از حالت پیوسته به متناوب، مدوله می‌شود.**

**برشگرهای باریکه به‌طور گسترده‌ای در طیف‌بینی برای تولید باریکه‌های مدوله‌شدهٔ تابش به‌کار برده می‌شوند.**

---

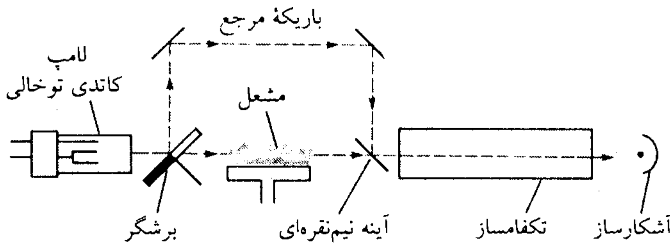
مدوله‌کردن اغلب با قراردادن یک برشگر مدّور بین *منبع و شعله* که با موتور می‌چرخد انجام می‌شود (شکل ۲۴ـ۱۰). قسمتهایی از برشگر فلزی طوری برداشته شده است که در نیمی از اوقات تابش از دستگاه عبور می‌کند و در نیمی دیگر، بازتابیده می‌شود. چرخش برشگر با سرعت ثابت موجب می‌شود که شدت باریکهٔ رسیده به شعله متناوباً از صفر به ماکسیمم و سپس به صفر تغییر کند: برای مدوله‌کردن به روش دیگر، می‌توان از مولدهای متناوب (ac) برای به‌کار انداختن منبع استفاده کرد.

## دستگاههای طیف بینی جذب اتمی

یک دستگاه جذب اتمی حاوی همان اجزای اساسی دستگاه طراحی شده برای اندازه‌گیریهای جذب مولکولی است: یک منبع، یک ظرف نمونه (در اینجا یک مخزن شعله)، یک طول‌موج گزین و یک سیستم آشکارساز / قرائت. هم دستگاههای تک‌پرتوی و هم دو پرتوی به وسیله سازندگان متعددی ارائه می‌شوند. گسترهٔ پیچیدگی و قیمت این دستگاهها (بیش از چند هزار دلار) هر دو قابل توجه است.

**نورسنجها.** یک دستگاه طیف‌بینی جذب اتمی حداقل باید قادر باشد پهنای نواری به اندازه کافی باریک در اختیار بگذارد تا خط طیفی انتخاب شده برای اندازه‌گیری را از سایر خطوطی که ممکن است تداخل کنند و یا حساسیت روش را کاهش دهند، جدا کند. نورسنج مجهّز به یک لامپ کاتدی توخالی و صافیها برای اندازه‌گیری غلظت فلزات قلیایی که در ناحیهٔ مرئی تنها چند خط رزونانسی کاملاً مجزا دارند، مناسب است. یک نورسنج چندمنظوره با صافیهای تداخلی و لامپهایی به‌سهولت تعویض‌پذیر به فروش می‌رسد. برای هر عنصر از صافی و لامپ جداگانه‌ای استفاده می‌شود. نتایج رضایت‌بخش برای اندازه‌گیری ۲۲ فلز ادعا شده است.

**طیف نورسنجها.** اغلب اندازه‌گیریهای جذب اتمی با استفاده از دستگاههای مجهز به تکفامساز توری فرابنفش / مرئی انجام می‌شوند. شمایی از یک دستگاه دو پرتوی نوعی در شکل ۲۴ـ۱۰ نشان داده شده است. تابش حاصل از لامپ کاتدی توخالی توسط برشگر قطع شده و به طریق مکانیکی به دو باریکه تقسیم می‌شود، یکی از این باریکه‌ها از میان شعله و دیگری از اطراف شعله عبور می‌کند. یک آینه نیم‌نقره‌ای هر دو باریکه را به یک مسیر برمی‌گرداند که به این وسیله، آنها متناوباً از تکفامساز عبور می‌کنند و به آشکارساز می‌رسند. سپس پردازشگر علامت، علامت ac تولیدشده توسط منبع نور قطع‌شده را از علامت dc حاصل از شعله جدا می‌کند. آنگاه لگاریتم نسبت بین علامت ac مرجع و نمونه محاسبه و جهت نمایش به صورت جذب، به سیستم قرائت ارسال می‌شود.




**شکل ۲۴-۱۰.** مسیرهای نوری در یک طیف نورسنج جذب اتمی دو پرتوی

**تداخلها.** روشهای جذب اتمی در معرض دو نوع تداخل قرار دارند. *تداخلهای طیفی* هنگامی تحقق می‌یابند که مادهٔ ذره‌ای از فرایند اتمی‌شدن تابش فرودی از منبع را پراکنده کند، یا جذب یک گونهٔ تداخل‌کننده آن‌قدر به طول‌موج جذب آنالیت نزدیک باشد که همپوشانی پیکهای جذب رخ دهد. *تداخلهای شیمیایی* از فرایندهای مختلف شیمیایی که طی اتمی‌شدن رخ می‌دهند و مشخصات جذب آنالیت را تغییر می‌دهند، ناشی می‌شود.

---

**تداخلهای طیفی در AAS در اثر پراکندگی تابش به وسیلهٔ محصولات بالقوه در شعله و جذب تابش توسط گونه‌های مولکولی در شعله به‌وجود می‌آید.**

---

**تداخلهای طیفی.** از آنجا که خطوط نشری منابع کاتدی توخالی بسیار باریک‌اند، تداخل ناشی از همپوشانی خطوط طیفی نادر است. با وجود این، اگر جدایی بین دو خط طیفی در حد ۰٫۰۱ nm باشد، چنین تداخلی ممکن است رخ دهد. مثلاً، خط طیفی وانادیم در ۳۰۸٫۲۱۱ nm در تجزیهٔ مبتنی بر جذب آلومینیم در ۳۰۸٫۲۱۵ nm تداخل خواهد کرد. به هرحال، با انتخاب خط طیفی دیگر آلومینیم (مثلاً ۳۰۹٫۲۷ nm) به‌آسانی از تداخل ممانعت به عمل می‌آید.

تداخلهای طیفی از وجود محصولات *مولکولی* احتراق که نوار جذبی پهن نشان می‌دهند، یا محصولات ذره‌ای که تابش را پراکنده می‌سازند نیز ایجاد می‌شوند. هر دو، توان تابش عبوری را کاهش می‌دهند و به خطاهای تجزیه‌ای مثبت منجر می‌شوند. در صورتی که منبع این محصولات فقط مخلوط سوخت ـ اکسنده باشد، از اندازه‌گیریهای جذب با پاشاندن یک محلول شاهد به داخل شعله، تصحیحات به‌آسانی به دست می‌آید.

یک مشکل پردردسر زمانی بروز می‌کند که ماتریس نمونه خود منبع جذب یا پراکندگی باشد. در این نوع تداخل توان باریکهٔ عبوری، $P$، به وسیله اجزای ماتریس کم می‌شود، امّا پرتو

باریکهٔ فرودی، $P_0$، کاهش نمی‌یابد و لذا خطای مثبتی در جذب و در نتیجه غلظت حاصل می‌شود. مثلاً، در تعیین باریم در مخلوطهای قلیایی خاکی یک تداخل ماتریسی بالقوه مربوط به جذب رخ می‌دهد. طول‌موج خط طیفی باریم که برای تجزیه جذب اتمی به‌کار می‌رود، در مرکز یک *نوار* جذبی پهن مولکول CaOH واقع می‌شود که موجب تداخل کلسیم در تجزیهٔ باریم می‌شود. این اثر نهایی به‌آسانی به وسیله جانشین‌کردن نیتروزواکسید به جای هوا به عنوان اکسنده برطرف می‌شود؛ دمای بالاتر CaOH را تجزیه و نوار جذبی را حذف می‌کند.

تداخلهای طیفی مربوط به‌پراکندگی به‌وسیلهٔ محصولات اتم‌سازی اغلب موقعی رخ می‌دهند که محلولهای غلیظ محتوی عناصری مانند تیتانیم، زیرکونیم و تنگستن، یعنی تمام عناصری که اکسیدهای پایدار تشکیل می‌دهند، به داخل شعله افشانده شوند. به نظر می‌رسد که در این شرایط، ذرات اکسید فلزی که قطر بزرگتری از طول‌موج نور دارند، تشکیل می‌شوند و باریکه فرودی را پراکنده می‌کنند.

خوشبختانه در اتم‌سازی شعله‌ای تداخلهای طیفی ناشی از محصولات ماتریسی زیاد وجود ندارند و معمولاً با تغییر پارامترهای تجزیه‌ای مانند دما و نسبت سوخت به اکسنده، می‌توان از این تداخلها پرهیز کرد، یا اینکه، اگر منبع تداخل معلوم باشد، یک مقدار اضافی از تداخل را می‌توان هم به نمونه و هم به استانداردها افزود. در صورتی که مقدار اضافی در مقایسه با غلظت حاصل از ماتریس نمونه زیاد باشد، شرکت نمونه قابل ملاحظه نخواهد بود. حجم اضافه شده را گاهی *بافر تابشی* می‌نامند.

---

**بافر تابشی حجمی است که به مقدار زیاد هم به نمونه‌ها و هم به استانداردها در طیف‌بینی اتمی اضافه می‌شود تا اثر ماتریس را منتفی کند و بنابراین تداخل را به حداقل برساند.**

---

**تداخلهای شیمیایی.** تداخلهای شیمیایی را اغلب می‌توان با انتخاب مناسب شرایط عمل به حداقل رساند. شاید متداولترین نوع تداخل شیمیایی از آنیونهایی ناشی می‌شوند که با آنالیت ترکیبات با فراریت کم می‌سازند و بنابراین سرعت اتمی‌شدن آنالیت را کاهش می‌دهند. نتیجهٔ این رویداد، حصول نتایج پایین است. یک مثال در این زمینه، کاهش جذب کلسیم در اثر افزایش غلظت یونهای سولفات یا فسفات است که با یون کلسیم ترکیبات غیرفرار تشکیل می‌دهند.

---

**مزاحمتهای شیمیایی در AAS از واکنشهای بین آنالیت و تداخل‌کننده‌هایی که غلظت آنالیت را در شعله کاهش می‌دهند، ناشی می‌شوند.**

---

تداخلهای ناشی از تشکیل گونه‌های با فراریت کم را اغلب می‌توان با استفاده از دماهای بالاتر

حذف یا کم کرد. یا اینکه، *عوامل رهاساز* را که کاتیون‌اند و ترجیحاً با عامل تداخل واکنش می‌دهند و از برهم‌کنش آن با آنالیت جلوگیری می‌کنند می‌توان به‌کار برد. مثلاً، افزایش مقدار اضافی یون استرونسیم یا لانتان، تداخل فسفات در اندازه‌گیری کلسیم را به حداقل می‌رساند. در اینجا، استرونسیم یا لانتان جایگزین آنالیت در ترکیب غیر فرار تشکیل شده با تداخل‌کننده می‌شود.

*عوامل حفاظتی*، با تشکیل گونه‌های پایدار ولی فرار با آنالیت، از تداخل جلوگیری می‌کنند. سه واکنشگر متداول برای این منظور عبارت‌اند از EDTA، ۸ـهیدروکسی کینولین و APDC (نمک آمونیوم ۱ـپیرولیدین کربودی‌تیوییک اسید). مثلاً، مشخص شده است که حضور EDTA تداخل سیلیسیم، فسفات و سولفات را در تعیین کلسیم از بین می‌برد.

---

**عوامل رهاساز کاتیونهایی‌اند که به‌طور گزینشی با آنیونها واکنش می‌دهند و به این ترتیب از تداخل آنها در تعیین یک آنالیت کاتیونی جلوگیری می‌کنند.**

**عوامل حفاظتی واکنشگرهایی هستند که با آنالیت کمپلکسهای فرار پایدار تشکیل می‌دهند و به این ترتیب از مزاحمت آنیونهایی که با آنالیت ترکیبات غیرفرار تشکیل می‌دهند جلوگیری می‌کنند.**

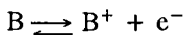
---

**آثار یونش.** یونش اتمها و مولکولها در مخلوطهای احتراقی حاوی هوا به عنوان اکسنده معمولاً ناچیز است. اما در شعله‌های با دمای بالا که از اکسیژن یا نیتروزاکسید به عنوان اکسنده استفاده می‌شود، یونش قابل ملاحظه است و غلظت قابل ملاحظه‌ای از الکترونهای آزاد در نتیجه تعادل زیر وجود دارد:



$$M \rightleftharpoons M^+ + e^-$$

در اینجا M اتم یا مولکول خنثی و $M^+$ یون آن‌را نشان می‌دهد. عموماً طیف $M^+$ با طیف M کاملاً متفاوت است و لذا یونش آنالیت به نتایج پایین منجر می‌شود. شایان توجه است که رفتار با فرایند یونش به عنوان یک واکنش تعادلی، با تولید الکترونهای آزاد به عنوان یکی از محصولات، دال بر این است که درجهٔ یونش اتم آنالیت قویاً تحت تأثیر حضور فلزات یونیدنی در شعله قرار می‌گیرد. از این‌رو، در صورتی که محیط حاوی نه‌تنها گونهٔ M بلکه گونهٔ B نیز باشد و B مطابق رابطه زیر یونیده شود



$$B \rightleftharpoons B^+ + e^-$$

درجهٔ یونش M به دلیل اثر جرم الکترونهای حاصل از B کاهش می‌یابد. خطاهای ناشی از یونش آنالیت را اغلب می‌توان با افزودن یک *عامل* یونشکاه که غلظت نسبتاً بالایی از الکترونها را در

شعله تولید می‌کنند. حذف کرد؛ در این‌صورت کاهش یونش آنالیت حاصل می‌شود. نمکهای پتاسیم به دلیل انرژی یونش پایین این عنصر، معمولاً به عنوان عوامل یونشکاه مورد استفاده قرار می‌گیرند.

---

**یونش آنالیت باعث می‌شود که نتایج AA پایین باشند.**

**یونشگاه گونه‌ای است که به‌آسانی یونیده می‌شود و با تولید غلظت بالایی از الکترونها در شعله از یونش آنالیت جلوگیری می‌کند.**

---

## تجزیهٔ کمّی با طیف‌بینی جذب اتمی

طیف‌بینی جذب اتمی وسیلهٔ حساسی را برای تعیین بیش از ۶۰ عنصر در اختیار می‌گذارد. این روش برای اندازه‌گیری روزمره به وسیله افراد غیرماهر مناسب است.

**ناحیهٔ شعله برای اندازه‌گیریهای کمّی.** جذب سه عنصر به صورت تابعی از فاصله از نوک مشعل در شکل ۲۴-۱۱ نشان داده شده است. برای منیزیم و نقره افزایش اولیه در جذب به علت افزایش غلظت اتمها در مسیر مشعل است که از قرارگرفتن طولانی‌تر نمونه در معرض گرما ناشی می‌شود. ولی جذب منیزیم در نزدیکی مرکز شعله به یک ماکسیسم می‌رسد و سپس به دلیل اکسایش به منیزیم اکسید، نزول می‌کند. این اثر برای نقره مشاهده نمی‌شود، زیرا این عنصر نسبت به اکسایش بسیار مقاومتر است. برای کروم که اکسیدهای خیلی پایدار تشکیل می‌دهد، حداکثر جذب بلافاصله بالای نوک مشعل روی می‌دهد. برای این عنصر، تشکیل اکسید بلافاصله بعد از تشکیل اتمهای کروم آغاز می‌شود.

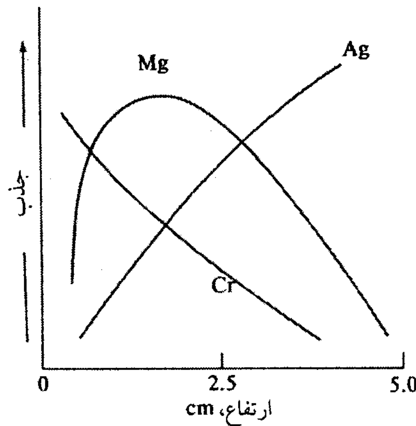
---

**جذب آنالیت در شعله از قسمتی به‌قسمت دیگر فرق می‌کند.**

---

همان‌طور که از شکل ۲۴-۱۱ آشکار است، قسمتی از شعله که در تجزیه باید مورد استفاده قرار گیرد از عنصری به عنصر دیگر فرق می‌کند و علاوه بر این، موقعیت شعله نسبت به منبع باید طی درجه‌بندی و تجزیه دقیقاً ثابت باقی بماند. عموماً موقعیت شعله باید طوری تنظیم شود که حداکثر خواندن در جذب به دست آید.

**درجه‌بندی.** روشهای جذب اتمی کمّی اغلب بر پایه منحنیهای درجه‌بندی که اصولاً خطی‌اند استوارند. مع‌ذالک، انحراف از خطی‌بودن رخ می‌دهد و تجزیه هرگز نباید فقط براساس




**شکل ۲۴-۱۱.** نیمرخ جذب شعله‌ای برای سه عنصر

اندازه‌گیری یک استاندارد تک و با فرض اینکه از قانون بیر تبعیت می‌شود، انجام گیرد. علاوه بر این، تولید بخار اتمی شامل متغیرهای کنترل ناپذیر کافی است که اندازه‌گیری جذب حداقل یک محلول استاندارد را در هر زمانی که تجزیه انجام می‌شود، الزامی می‌سازد. بنابراین هر انحراف استانداردی از مقدار درجه‌بندی اولیه آن‌را می‌توان برای تصحیح نتایج تجزیه‌ای به‌کار برد.

**روش افزایش استاندارد.** روش افزایش استاندارد به طور وسیعی در طیف‌بینی جذب اتمی به‌کار می‌رود. در این روش، دو یا چند حجم از نمونه به بالنهای حجم‌سنجی منتقل می‌شود. یکی از آنها را مستقیماً به حجم می‌رسانند و مقدار معلومی از آنالیت را قبل از رقیق‌کردن نمونه دیگر به همان حجم، به آن می‌افزایند. جذب هر یک اندازه‌گیری می‌شود (اگر روش ناآشنا باشد، چند افزایش استاندارد متفاوت توصیه می‌شود). در صورتی که بین جذب و غلظت رابطهٔ خطی وجود داشته باشد (و این باید به طور تجربی ثابت شود)، روابط زیر به‌کار می‌رود:

$$A_x = \frac{kV_x c_x}{V_T}$$

$$A_T = \frac{RV_x c_x}{V_T} + \frac{RV_s c_s}{V_T} \qquad (۲۴-۱)$$

در اینجا، $V_x$ و $c_x$ حجم و غلظت محلول آنالیت و $V_s$ و $c_s$ حجم و غلظت استاندارد و $V_T$ حجم کل است؛ $A_x$ و $A_T$ به ترتیب جذب نمونه به‌تنهایی و نمونه به علاوهٔ استاندارد است. از ترکیب این دو معادله، رابطهٔ زیر به‌آسانی به دست می‌آید

$$c_x = \left(\frac{A_x}{A_T - A_x}\right)\frac{c_s V_s}{V_x}$$

در صورتی که افزایشهای استاندارد متعددی انجام شود، مطابق آنچه در شکل ۲۴-۱۲ مشاهده می‌شود، می‌توان $A_T$ در معادله ۲۴-۱ را در برابر $c_s$ رسم کرد. سپس می‌توان خط راست حاصل را تا $A_T = ۰$ برونیابی کرد. با جایگزینی این رابطه در معادلهٔ ۲۴-۱ و نوآرایی آن خواهیم داشت

$$c_x = \frac{-c_x(V_s)_۰}{V_x}$$

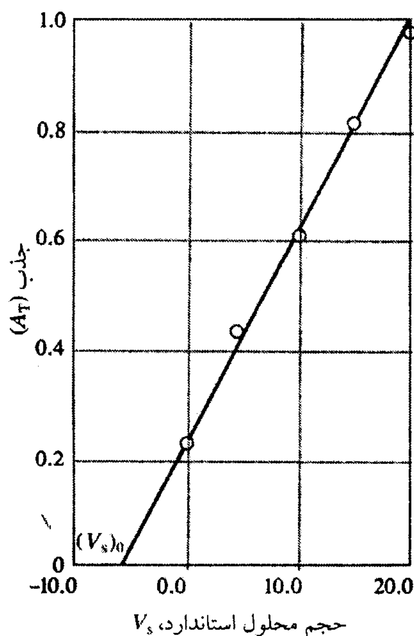
که $(V_s)_۰$ حجم برونیابی‌شدهٔ استاندارد است. استفاده از روش افزایش استاندارد، تغییرات ناشی از تداخلهای فیزیکی و شیمیایی در محلول آنالیت را خنثی می‌کند.

---

**روش افزایش استاندارد اغلب تداخلهای موجود در ماتریس نمونه را خنثی می‌کند.**

**طیف‌بینی نشر اتمی هم اطلاعات کیفی و هم اطلاعات کمّی دربارهٔ یک آنالیت در اختیار می‌گذارد.**

---




**شکل ۲۴-۱۲.** رسم معادلهٔ ۲۴-۱ برای داده‌های افزایش استاندارد

**حدود آشکارسازی و صحّت.** حدود آشکارسازی برای تعدادی از عناصر متداول به وسیلهٔ جذب اتمی شعله‌ای و نیز روشهای نشر شعله‌ای در ستون دوم جدول ۲۴ـ۴ آمده است. تحت شرایط عادی، خطای نسبی تجزیهٔ جذب شعله‌ای در حدود ٪۱ تا ٪۲ است. با مراقبتهای ویژه، می‌توان این رقم را به چند دهم درصد رسانید.

## ۲۴ ب ـ ۴. طیف‌بینی نشر شعله‌ای

طیف‌بینی نشر اتمی که از شعله استفاده می‌کند (طیف‌بینی نشر شعله‌ای یا نورسنجی شعله‌ای نیز نامیده می‌شود) در تجزیهٔ عنصری کاربرد گسترده‌ای یافته است. مهمترین کاربردهای آن در تعیین سدیم، پتاسیم، لیتیم و کلسیم به‌ویژه در سیالات و بافتهای زیست‌شناختی است. بـه دلایـل

**جدول ۲۴ـ۴** حدود آشکارسازی روشهای طیف‌بینی اتمی برای عناصر برگزیده*

| عنصر | جذب، شعله‌ای [۶] | جذب، گرمابرقی [۷] | نشر، شعله‌ای [۶] | نشر، ICP |
|---|---|---|---|---|
| Al | ۳۰ | ۰٫۰۰۵ | ۵ | ۲ |
| As | ۱۰۰ | ۰٫۰۲ | ۰٫۰۰۰۵ | ۴۰ |
| Ca | ۱ | ۰٫۰۲ | ۰٫۱ | ۰٫۰۲ |
| Cd | ۱ | ۰٫۰۰۰۱ | ۸۰۰ | ۲ |
| Cr | ۳ | ۰٫۰۱ | ۴ | ۰٫۳ |
| Cu | ۲ | ۰٫۰۰۲ | ۱۰ | ۰٫۱ |
| Fe | ۵ | ۰٫۰۰۵ | ۳۰ | ۰٫۳ |
| Hg | ۵۰۰ | ۰٫۱ | ۰٫۰۰۰۴ | ۱ |
| Mg | ۰٫۱ | ۰٫۰۰۰۰۲ | ۵ | ۰٫۰۵ |
| Mn | ۲ | ۰٫۰۰۰۲ | ۵ | ۰٫۰۶ |
| Mo | ۳۰ | ۰٫۰۰۵ | ۱۰۰ | ۰٫۲ |
| Na | ۲ | ۰٫۰۰۰۲ | ۰٫۱ | ۰٫۲ |
| Ni | ۵ | ۰٫۰۲ | ۲۰ | ۰٫۴ |
| Pb | ۱۰ | ۰٫۰۰۲ | ۱۰۰ | ۲ |
| Sn | ۲۰ | ۰٫۱ | ۳۰۰ | ۳۰ |
| V | ۲۰ | ۰٫۱ | ۱۰ | ۰٫۲ |
| Zn | ۲ | ۰٫۰۰۰۰۵ | ۰٫۰۰۰۵ | ۲ |

* تمام مقادیر برحسب نانوگرم/ $mL = 10^{-3} \mu g/mL = 10^{-3} ppm$

راحتی، سرعت و رهایی نسبی از تداخلها، طیف‌بینی نشر شعله‌ای روش برگزیده برای تعیین این عناصر است، زیرا در غیر این صورت اندازه‌گیری آنها مشکل است. این روش با درجات مختلفی از موفقیت برای تعیین حدود نیمی از عناصر موجود در جدول تناوبی به‌کار رفته است.

طیف‌بینی نشر شعله‌ای علاوه بر کاربردهای کمّی خود، برای تجزیه‌های کیفی نیز مفید است. طیفهای کامل به‌سهولت ثبت می‌شوند؛ سپس شناسایی عنصر موجود براساس طول‌موج پیکها که برای هر عنصر ویژه است، انجام می‌شود. از این نظر نشر شعله‌ای در مقایسه با جذب شعله‌ای یک برتری آشکار دارد و آن این است که جذب شعله‌ای به دلیل طبیعت ناپیوستهٔ منابع تابشی که باید مورد استفاده قرار گیرند، طیف جذبی کاملی را در اختیار نمی‌گذارد.

---

**دستگاههای نشر اتمی و جذب اتمی مشابه‌اند. بجز اینکه در اندازه‌گیری نشری به هیچ لامپی نیاز نیست.**

---

## دستگاهها

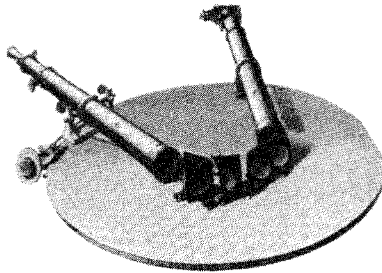
دستگاهها برای کارهای نشر شعله‌ای از نظر طرح مشابهٔ دستگاههای جذب شعله‌ای‌اند بجز اینکه در اولی شعله به‌عنوان منبع تابش عمل می‌کند؛ بنابراین، به لامپ کاتدی توخالی و برشگر نیازی نیست.

برای تجزیه‌های غیر روزمره، یک طیف نورسنج فرابنفش-مرئی با تفکیک در حدود ۰٫۰۵ nm مطلوب است. چنین دستگاهی می‌تواند طیف نشری کاملی را که برای شناسایی عناصر موجود در نمونه مفیدند در اختیار بگذارد. مثالی از یک طیف نشر شعله‌ای نوعی برانگیخته با شعلهٔ اکسی هیدروژن در شکل ۲۴-۶ نشان داده شده است. نمونه یک شورآب بود و نوارها و خطوط طیفی برای چند عنصر شناسایی شدند. شکل نشان می‌دهد که چگونه تصحیحات زمینه‌ای با استفاده از یک طیف ثبت‌شده انجام می‌شود.

نورسنجهای سادهٔ صافی‌دار اغلب برای اندازه‌گیریهای روزمرهٔ فلزات قلیایی و قلیایی خاکی کافی‌اند. یک شعلهٔ کم دما برای جلوگیری از برانگیختگی اکثر فلزات دیگر به‌کار گرفته می‌شود. در نتیجه، طیفها ساده‌اند و صافیهای تداخلی را می‌توان برای جداکردن خط نشری مورد نظر به‌کار برد.

## تداخلها

منابع تداخلهایی که در طیف‌سنجی نشر شعله‌ای با آنها برخورد می‌کنیم همان منابعی‌اند که در روشهای جذب اتمی با آنها مواجه می‌شویم (بخش ۲۴ ب-۳)؛ به هرحال، شدت تداخلها برای دو روش اغلب متفاوت است.



یکی از طیف‌بینهای منشوری اولیهٔ کیرشهوف [۸]

**نکتهٔ ۲۴ـ۱**

**نورسنجهای شعله‌ای خودکار برای تعیین سدیم و پتاسیم در سرم خون**

چند سازندهٔ دستگاه، نورسنجهای شعله‌ای خودکار به‌ویژه طراحی‌شده‌ای برای تعیین سدیم و پتاسیم در سرم خون و دیگر نمونه‌های زیست‌شناختی عرضه می‌کنند. شمای یکی از این دستگاهها در شکل ۲۴ ـ الف نشان داده شده است. دستگاه از سه نورسنج جداگانه تشکیل می‌شود: برای هر یک از عناصر سدیم و پتاسیم یک نورسنج و برای لیتیم که به عنوان *استاندارد* درونی برای تجزیه عمل می‌کند، یک نورسنج. هر نورسنج شامل یک صافی تداخلی است که فقط خط نشری یکی از سه عنصر را عبور می‌دهد. مقدار ثابتی از لیتیم به هر یک از استانداردها و نمونه‌ها اضافه می‌شود تا یک علامت مرجع از ترانسدیوسر لیتیم به دست دهد. سپس بزرگی هر یک از علامتهای حاصل از ترانسدیوسرهای سدیم و پتاسیم به بزرگی علامت مرجع حاصل از آشکارساز لیتیم تقسیم می‌شود. از آنجا که شدتهای نشر خطهای سه عنصر به یک اندازه تحت تأثیر متغیرهایی مانند دمای شعله، سرعت جریان سوخت و تابش زمینه‌ای قرار می‌گیرند، این طرح صحت تجزیه را بهبود می‌بخشد. این فن تنها موقعی کار می‌کند که هیچ لیتیمی بجز لیتیمی که به‌عنوان استاندارد درونی اضافه شده است در نمونه موجود نباشد.

تعدادی از دستگاههای از این نوع قویاً خودگردان‌اند. آنها نمونه‌ها را از یک میزگردان برمی‌دارند، به منظور حذف پروتئینها و ذرات ریز آنها را دیالیز می‌کنند، نمونه‌ها را با استاندارد درونی لیتیم رقیق می‌نمایند و به داخل شعله می‌پاشند. نورسنجها پس از هر چند نمونه، به طور خودکار خود را درجه‌بندی می‌کنند و بیش از ۱۰۰ اندازه‌گیری همزمان برای سدیم و پتاسیم در یک ساعت انجام می‌دهند. چنین وسایلی در آزمایشگاههای کلینیکی بی‌نهایت مفیدند، زیرا با صحت و دقت بسیار عالی، تجزیهٔ نمونه‌های ادرار، پلاسما یا سرم را انجام می‌دهند.

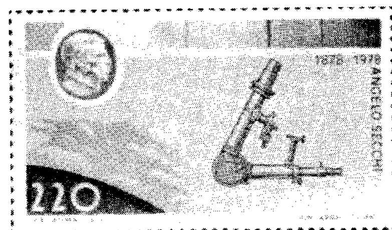
قرائت‌گیرهای رقمی
تقویت کننده‌های تفاضلی
آشکارسازها
صافیهای تداخلی

Na
آینه
766 nm
فوتولوله 1
1
$\frac{mmol\ Na^+}{L}$

شعله
Li
671 nm
فوتولوله 2

K
آینه
589 nm
فوتولوله 3
2
$\frac{mmol\ K^+}{L}$

**شکل ۲۴ـالف.** یک نورسنج سه کانالی برای نظارت $Na^+$ و $K^+$ در سرم خون. کانال وسطی برای نظارت خط استاندارد درونی $Li^+$ است.




گوستاو رابرت کیرشهوف (۱۸۲۴ تا ۱۸۷۷) فیزیکدان آلمانی بود که به همراه همکار دانشگاهی خود رابرت ویلهم بونزن شیمیدان (۱۸۱۱ تا ۱۸۹۹) تجزیهٔ طیف‌بینی را کشف کرد. مشعل بونزن برای اتمی‌کردن نمونه‌هایی از عناصر به‌کار برده شد و از طیف‌بین منشوری کیرشهوف برای تجزیهٔ نور ناشی از نمونه‌های ملتهب استفاده گردید. با استفاده از این فن آنها توانستند چند عنصر جدید را شناسایی و با تجزیهٔ نور خورشید، وجود تعدادی از عناصر را در خورشید اثبات کنند. این کشف بر روی تمبر واتیکان نمایش داده شده است. هالهٔ خورشید، یکی از طیف‌بینهای کیرشهوف و طیف جذبی هیدروژن نیز نشان داده شده است.

## فنون تجزیه‌ای

فنون تجزیه‌ای برای طیف‌بینی نشر شعله‌ای مشابهٔ فنون توصیف‌شده برای طیف‌بینی جذب

اتمی است. هم منحنیهای درجه‌بندی و هم روش افزایش استاندارد به‌کار گرفته می‌شوند. به‌علاوه، برای جبران متغیرهای شعله می‌توان از استانداردهای درونی استفاده کرد.

## ۲۴ ج. طیف‌بینی اتمی با اتم‌سازهای گرمابرقی

اتم‌سازهای گرمابرقی که اولین بار در سال ۱۹۷۰ وارد بازار شدند عموماً حساسیت فزون یافته‌ای دارند، زیرا کل نمونه در مدت زمان کوتاهی اتمی می‌شود و متوسط زمان توقف اتمها در مسیر نور یک یا چند ثانیه است.[۱] اتم‌سازهای گرمابرقی در اندازه‌گیریهای جذب اتمی و فلوئورسانی اتمی به‌کار می‌روند، اما معمولاً برای کارهای نشری مورد استفاده قرار نگرفته‌اند. با وجود این، استفاده از آنها در طیف‌بینی نشری جفت‌شدهٔ القایی برای تبخیر نمونه‌ها شروع شده است.

در اتم‌سازهای گرمابرقی ابتدا چند میکرولیتر از نمونه در دمای پایین تبخیر و سپس در دمای قدری بالاتر در یک لوله یا فنجام گرافیتی که به روش الکتریکی گرما داده می‌شود خاکستر می‌گردد. پس از خاکسترشدن جریان به‌سرعت تا چند صد آمپر افزایش می‌یابد که موجب می‌شود دما به حدود $2000\,^{\circ}C$ تا $3000\,^{\circ}C$ جهش کند؛ نمونه در زمانی معادل چند میلی‌ثانیه تا چند ثانیه اتمی می‌شود. سپس جذب یا فلوئورسانی ذرات اتمی‌شده در ناحیهٔ بلاواسطه بالای سطح گرما داده شده ثبت می‌شود.

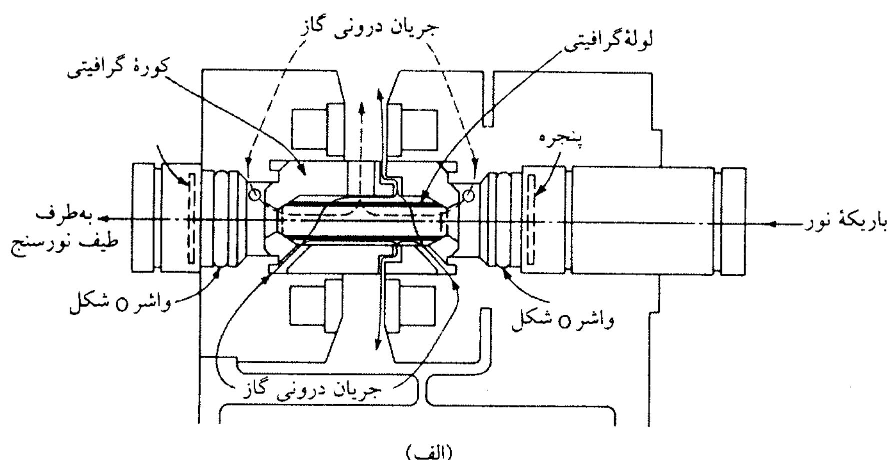
### ۲۴ ج ـ ۱. طرح اتم‌سازها

مقطع عرضی یک اتم‌ساز گرمابرقی در شکل ۲۴-۱۳ الف نشان داده شده است. اتمی‌شدن در یک لوله گرافیتی استوانه‌ای که دو انتهای آن باز است و یک سوراخ مرکزی جهت تزریق نمونه با یک ریز پی‌پت دارد، انجام می‌شود. طول لوله حدود ۵ cm و قطر داخلی آن قدری کمتر از ۱ cm است. لوله گرافیتی تعویض‌پذیر به‌راحتی به درون یک زوج اتصال الکتریکی گرافیتی استوانه‌ای شکل که در دو انتهای لوله قرار گرفته‌اند جفت و جور می‌شود. این اتصالات در یک محفظهٔ خنک‌شده با آب نگهداری می‌شوند. دو جریان گاز بی‌اثر مورد استفاده قرار می‌گیرد. جریان بیرونی از ورود هوای بیرون و لذا از سوختن لوله جلوگیری می‌کند. جریان درونی از درون دو انتهای لوله عبور می‌کند و از دریچهٔ مرکزی نمونه خارج می‌شود. این جریان نه تنها از جریان هوا ممانعت می‌کند، بلکه موجب خروج بخارات تولیدشده از ماتریس نمونه طی دو مرحلهٔ گرمایش اولیه می‌شود.

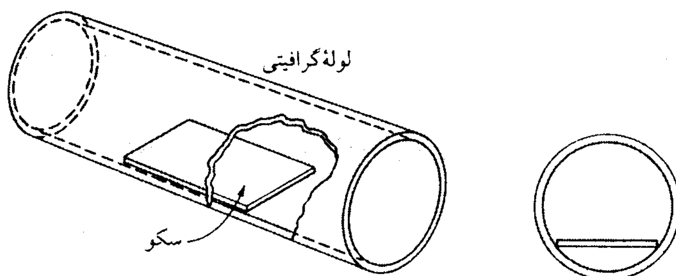
در شکل ۲۴-۱۳ ب سکوی به اصطلاح لووف، مانند قسمت نشان داده شده در (الف)، که

---

۱. برای اطلاعات بیشتر درباره اتم‌سازهای گرمابرقی مراجع ۹، ۱۰، ۱۱ را ببینید.




(الف)




(ب)

**شکل ۲۴-۱۳.** (الف) نمای مقطع عرضی یک کورهٔ گرافیتی؛ (ب) سکوی لووف و موقعیت آن در کورهٔ گرافیتی [۱۲]

اغلب در کوره‌های گرافیتی به‌کار می‌رود، نشان داده شده است، سکونیز گرافیتی است و زیر دریچهٔ ورودی نمونه قرار دارد. نمونه به روش معمول روی این سکو تبخیر و خاکستر می‌شود. با وجود این، هنگامی‌که دمای لوله سریعاً افزایش می‌یابد، اتمی‌شدن به تعویق می‌افتد، زیرا نمونه دیگر مستقیماً روی دیواره کوره قرار ندارد. در نتیجه، اتمی‌شدن در محیطی که دمای آن چندان سریع تغییر نمی‌کند، اتفاق می‌افتد. در نتیجه، پیکهای تکرارپذیرتری به دست می‌آید.

## ۲۴ ج - ۲. علامت خروجی

در طول‌موجی که جذب تحقق می‌یابد، خروجی آشکارساز پس از گذشت چند ثانیه از افروزش، به یک ماکسیمم افزایش می‌یابد و به محض اینکه محصولات اتم‌سازی به محیط

**نکتهٔ ۲۴ـ۲**

**جیوه و تعیین آن با طیف نورسنجی جذب اتمی بخار سرد**

توجه انسان به جیوه موقعی شروع شد که ساکنان در غار ماقبل تاریخ سنگ معدن سینابار (HgS) را کشف کردند و آن را به عنوان رنگدانهٔ قرمز به‌کار بردند. اولین گزارش ثبت شده برای این عنصر از ارسطو در حدود قرن چهارم پیش از میلاد است که آن را به عنوان «نقره مایع» توصیف کرد. امروزه هزاران کاربرد از جیوه و ترکیبات آن در پزشکی، متالورژی، الکترونیک، کشاورزی و بسیاری از رشته‌های دیگر وجود دارد. از آنجا که جیوه یک فلز مایع در دمای اتاق است، در ساخت اتصالات الکتریکی انعطاف‌پذیر در کاربردهای علمی، صنعتی و خانگی به‌کار می‌رود. دماسنجها، کلیدهای نور ملایم، و حبابهای نور فلوئورسان چند مثال از کاربردهای الکتریکی آن است.

یک خاصیت مفید جیوه فلزی تشکیل ملغمه با دیگر فلزات است که کاربردهای گسترده‌ای دارد. مثلاً سدیم فلزی به صورت ملغمه از برقکافت سدیم کلرید مذاب به‌دست می‌آید. دندان‌پزشکان ملغمهٔ ٪۵۰ را با یک آلیاژ نقره‌ای برای پرکردن دندان به‌کار می‌برند.

آثار سمی‌بودن جیوه برای سالهای زیادی شناخته شده است. رفتار عجیب کلاهدوز دیوانه در *آلیس در سرزمین عجایب* لویس کارون نتیجهٔ آثار جیوه و ترکیبات آن در روی مغز کلاهدوز بود. جیوهٔ جذب‌شده از طریق پوست و ششها سلولهای مغز را نابود می‌کند و بازسازی نمی‌شوند. کلاهدوزان در قرن نوزدهم ترکیبات جیوه را در فرایند ساخت کلاههای خزی از خز به‌کار می‌بردند. این کارکنان و کارکنان در صنایع دیگر از علائم مربوط به آثار جیوه مانند از دست‌دادن دندانها، لرزش، گرفتگی عضلانی، تغییر شخصیت، افسردگی، بداخلاقی و عصبانیت رنج می‌بردند.

سمیت جیوه با تمایل آن به تشکیل ترکیبات هم‌معدنی و هم‌آلی پیچیده می‌شود. ترکیبات معدنی جیوه نسبتاً در بافتها و سیالات بدن نامحلول‌اند، به طوری‌که حدود ۱۰ مرتبه سریعتر از ترکیبات آلی از بدن دفع می‌شوند. ترکیبات آلی جیوه، معمولاً به صورت ترکیبات آلکیل مانند متیل جیوه، تا حدی در بافتهای چربی مانند کبد حل می‌شوند. ترکیبات متیل‌جیوه تا سطح سمّیت انباشته و به طور کاملاً آهسته از بدن دفع می‌شود.

همان‌طور که در شکل ۲۴ـب نشان داده شده است، جیوه در محیط تغلیظ می‌شود. ترکیبات معدنی جیوه به وسیله باکتریهای بی‌هوازی در لجنهای رسوب‌کرده در ته دریاچه‌ها، نهرها و آبگیرهای دیگر به ترکیبات آلی تبدیل می‌شوند. آبزیان کوچک این ترکیبات جیوه را مصرف کرده و خود توسط موجودات زنده بزرگتر خورده می‌شوند.

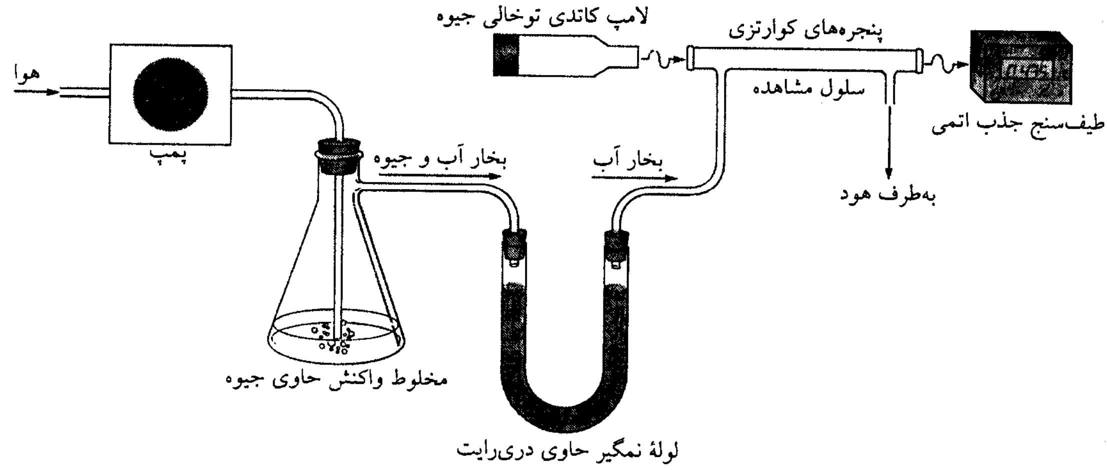


**شکل ۲۴-ب.** غلظت زیست‌شناختی جیوه در محیط

همان‌طور که جیوه در زنجیرهٔ غذایی از میکروبها به میگو، به ماهی و نهایتاً به حیوانات بزرگتری مانند شمشیرماهی انتقال می‌یابد، غلظت جیوه به این ترتیب بیشتر می‌شود. بعضی از موجودات دریایی مانند صدف خوراکی ممکن است جیوه را تا ۱۰۰,۰۰۰ برابر تغلیظ کنند. در قلهٔ زنجیرهٔ غذایی، غلظت جیوه تا سطح ppm ۲۰ می‌رسد. ادارهٔ مواد خوراکی و دارویی حد مجاز متیل جیوه را در ماهی برای انسان ppm ۰٫۱ تعیین کرده است. در نتیجه، سطح جیوه در بعضی مناطق، صنعت ماهیگیری را با مشکلاتی مواجه می‌کند.

روشهای تجزیه برای اندازه‌گیری جیوه نقش مهمی را در نظارت ایمنی موادغذایی و منابع آب بازی می‌کنند. یکی از مفیدترین روشها براساس جذب اتمی به وسیلهٔ بخار جیوهٔ فلزی در طول موج ۲۵۳٫۷nm استوار است.

دستگاه به‌کار رفته برای تعیین جیوه با جذب اتمی در دمای اتاق در شکل ۲۴-ج نشان داده شده است [۱۳].




**شکل ۲۴-ج.** دستگاه برای تعیین جذب اتمی بخار سرد جیوه

یک نمونهٔ مظنون به جیوه، در یک مخلوط داغ نیتریک‌اسید و سولفوریک‌اسید تخریب و جیوه آن به نمکهای جیوهٔ (II) تبدیل می‌شود. جیوهٔ دوظرفیتی با مخلوطی از هیدروکسیل آمین سولفات و قلع (II) سولفات به فلز جیوه کاهیده می‌شود. سپس هوا از داخل محلول به منظور حمل بخار حاصل حاوی جیوه از درون یک لولهٔ نمگیر به داخل سلول مشاهده پمپ می‌شود. بخار آب به وسیلهٔ دری‌رایت در لولهٔ نمگیر جذب می‌شود و تنها بخار جیوه و هوا به درون سلول عبور می‌کند. تکفامساز طیف نورسنج جذب اتمی در یک نوار ۲۵۴ nm نشانش می‌شود، به نحوی که تابش خط ۲۵۳٫۷ nm مربوط به لامپ کاتدی توخالی از درون پنجره‌های کوارتزی سلول مشاهده که در مسیر نوری دستگاه قرار دارند عبور می‌کند. جذب مستقیماً متناسب با غلظت جیوه در سلول است، که در آن نیز به غلظت جیوه در نمونه وابسته است. به منظور درجه‌بندی دستگاه از محلولهای با غلظت معلومی از جیوه به همین نحو استفاده می‌شود.

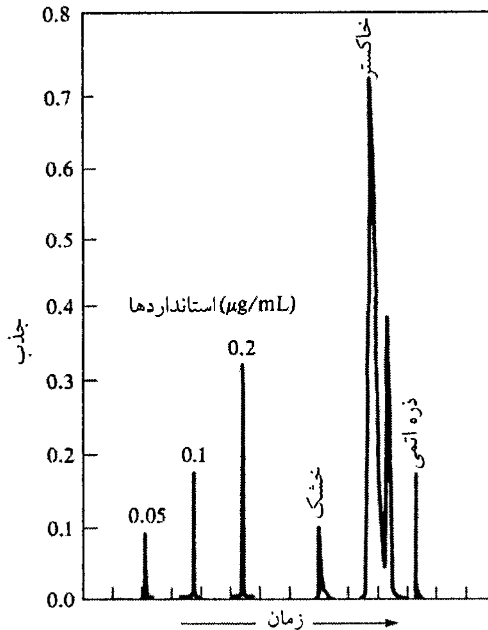
این روش براساس انحلالپذیری کم جیوه در مخلوط و فشار بخار نسبتاً زیاد آن که $۲ \times ۱۰^{-۳}$ تور در $۲۵^{\circ}C$ است، استوار است. حد تشخیص روش کمتر از ۱ ppb است و برای تعیین جیوه در مواد غذایی، فلزات، کانه‌ها، و در نمونه‌های زیست‌محیطی به‌کار می‌رود. این روش از مزایای حساسیت، سادگی و کار در دمای اتاق برخوردار است. سیستمهای تجزیه جیوهٔ خودگردان که قادرند ۲۰ تا ۴۰ نمونه را در یک ساعت با حدود آشکارسازی ۲٫۰ ppb مورد عمل قرار دهند در حال حاضر به طور تجاری در دسترس‌اند.

اطراف وارد شوند، با یک نزول سریع به صفر باز می‌گردد. تغییر به‌حدی سریع است (اغلب ۱ s >)که به یک سیستم گیرنده اطلاعات پرسرعت نیاز دارد. تجزیهٔ کمّی معمولاً مبتنی بر ارتفاع پیک است، اگرچه سطح پیک نیز مورد استفاده قرار گرفته است.

علامتهای خروجی نوعی حاصل از یک طیف نورسنج جذب اتمی مجهز به یک اتم‌ساز میله کربنی در شکل ۲۴-۱۴ نشان داده شده است. سری پیکها در سمت راست، جذب در طول‌موج یک نوار سرب به صورت تابعی از زمان هنگامی‌که یک نمونه ۲$\mu L$ از آب پرتقال کنسروشده اتمی می‌شود، نشان می‌دهد. طی مراحل هم خشک‌کردن و هم خاکسترکردن، احتمالاً به علت محصولات ذره‌ای افروزش، پیکهایی تولید می‌شود. سه نوار سمت چپ مربوط به استاندارهای سرب به‌کار رفته برای درجه‌بندی است. پیک نمونه در منتهاعلیه سمت راست، غلظت سرب موجود در آب میوه را ۰٫۱$\mu g/mL$ نشان می‌دهد.

## کاربرد اتم‌سازهای گرمابرقی

اتم‌سازهای گرمابرقی برای حجمهای کم نمونه از مزیت حساسیت زیاد غیرمعمول برخوردارند،




**شکل ۲۴-۱۴.** خروجی حاصل از یک طیف نورسنج مجهز به یک اتم‌ساز گرمابرقی، زمان برای خشک‌کردن و خاکسترکردن به‌ترتیب ۲۰s و ۶۰s است.

نوعاً، حجمهای نمونه بین ۰٫۵ و ۱۰$\mu L$ کافی است؛ تحت این شرایط حدود آشکارسازی مطلق نوعاً در گسترهٔ $10^{-10}$ تا $10^{-13}g$ آنالیت قرار دارد.

دقت نسبی روشهای گرمابرقی عموماً در گسترهٔ ٪۵ تا ٪۱۰ است؛ در حالی‌که دقت نسبی برای اتم‌سازهای شعله‌ای یا پلاسمایی ٪۱ یا کمی بیشتر است. علاوه براین، روشهای کوره‌ای کندند و نوعاً برای هر عنصر به چند دقیقه نیاز دارند. عیب دیگر این است که آثار تداخلهای شیمیایی اغلب برای اتم‌سازی گرمابرقی بیش از اتم‌سازی شعله است. عیب نهایی روش این است که گسترهٔ تجزیه‌ای آن کوچک و معمولاً کمتر از دو مرتبهٔ بزرگی است. در نتیجه، اتم‌سازهای گرمابرقی معمولاً فقط هنگامی به‌کار می‌روند که اتم‌سازی شعله‌ای یا پلاسمایی قادر به فراهم‌کردن حدود آشکارسازی مطلوب نباشند.

## ۲۴ د. روشهای نشر اتمی مبتنی بر منابع پلاسما

اتم‌سازهای پلاسمایی که در اواسط دههٔ ۱۹۷۰ به طور تجاری در دسترس قرار گرفتند، در مقایسه با اتم‌سازهای شعله‌ای چند امتیاز دارند [۱۴،۱۵]. اتم‌سازی پلاسمایی در طیف‌بینی هم نشر گرمایی و هم فلوئورسانی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. منبع پلاسما در روشهای جذب اتمی به عنوان اتم‌ساز کاربرد گسترده‌ای ندارد.

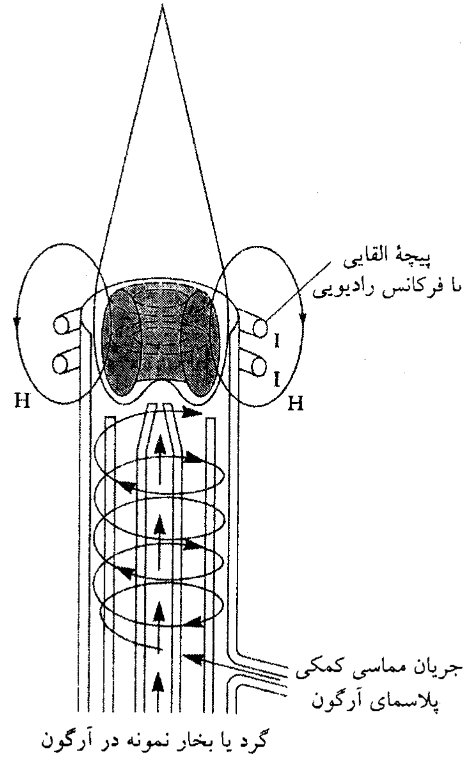
**پلاسما، گازی محتوی غلظتهای نسبتاً زیادی از کاتیونها و الکترونهاست.**

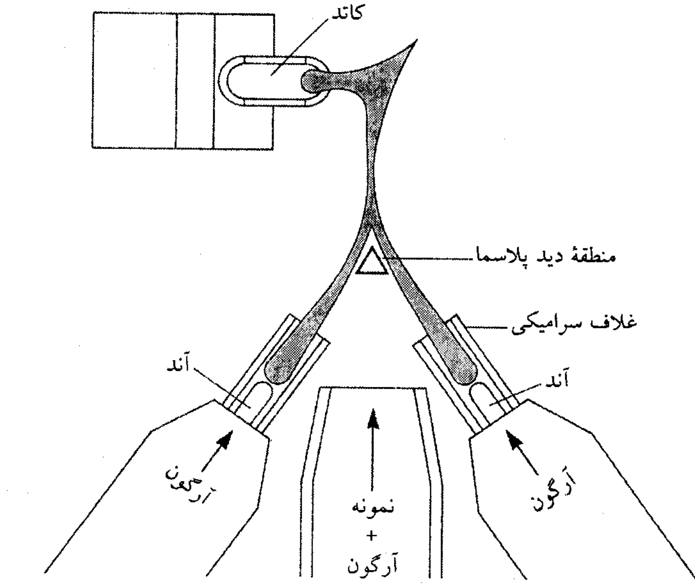
طبق تعریف، پلاسما یک مخلوط گازی رسانای حاوی غلظت زیادی از کاتیونها و الکترونهاست. در پلاسمای آرگون که برای تجزیهٔ نشری به‌کار می‌رود، یونهای آرگون و الکترونها، گونه‌های رسانای اصلی‌اند، اگر چه کاتیونهای نمونه نیز در رسانش شرکت دارند. یونهای آرگون به‌محض اینکه در پلاسما تشکیل شوند، قادرند توان کافی را از یک منبع خارجی جذب کنند تا دما در سطحی حفظ شود که در آن پلاسما متحمل یونش بی‌نهایت بیشتری گردد، و دماهایی به بزرگی $10000\,^\circ K$ به وجود آید. سه منبع توان در طیف‌بینی پلاسمای آرگون به‌کار برده شده است. یکی از آنها یک منبع الکتریکی dc است که می‌تواند جریان چند آمپری را بین الکترودهای غوطه‌ور در پلاسمای آرگون برقرار کند. دومین و سومین منبع، مولدهای با فرکانس رادیویی و با فرکانس ریزموج پرقدرت‌اند که از میان آنها آرگون جریان می‌یابد. به نظر می‌رسد که از بین سه منبع، منبع با فرکانس رادیویی یا *پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی* (ICP) از نظر حساسیت و عاری‌بودن از تداخل، از بیشترین برتری برخوردار است و از طرف دیگر، منبع *پلاسمای dc* (DCP) از مزیت سادگی و قیمت پایین‌تر برخوردار است.

## ۲۴ د ـ ۱. منبع پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی

نمودار یک پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی در شکل ۲۴ـ۱۵ الف نشان داده شده است. این منبع متشکل از سه لوله کوارتزی متحدالمرکز که از درون آنها آرگون با سرعت جریان بین ۱۱ و ۱۷ L/min عبور می‌کند. قطر بزرگترین لوله حدود ۲٫۵ cm است. اطراف نوک این لوله یک پیچهٔ القایی خنک‌شده با آب است که از یک مولد با فرکانس رادیویی نیرو می‌گیرد و قادر است ۲ kW انرژی با فرکانس ۲۷ MHz تولید کند. یونش آرگون گذرا به وسیله جرقهٔ حاصل از یک پیچهٔ تسلا آغاز می‌شود. سپس یونهای حاصل و الکترونهای مربوط با میدان مغناطیسی افتاخیزان (در شکل ۲۴ـ۱۵ با H نشان داده شده است) حاصل از پیچهٔ القایی I برهم‌کنش می‌کنند. این برهم‌کنش موجب می‌شود که یونها و الکترونهای درون پیچه در مسیرهای حلقه‌وار بسته که در شکل مشخص شده است، جریان یابند؛ گرمایش اهمی از مقاومت آنها در برابر این حرکت ناشی می‌شود.

طی دهه ۱۹۸۰، مشعلهای با جریان و توان کم به بازار عرضه شدند. اخیراً، یک سازنده فقط این نوع مشعل را عرضه می‌کند، در حالی‌که، شرکتهای دیگر آنها را برحسب درخواست ارائه می‌کنند. نوعاً، این مشعلها به جریان کل آرگون کمتر از ۱۰ L/min و توان با فرکانس رادیویی کمتر از ۸۰۰ W نیاز دارند.




**شکل ۱۵-۲۴.** منابع پلاسما: (الف) منبع پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی [۱۶]؛ (ب) افشانهٔ پلاسمایی dc سه الکترودی

دمای این پلاسما به‌حدی زیاد است که به جداسازی گرمایی از استوانهٔ کوارتزی نیاز دارد. همان‌گونه که در شکل ۲۴-۱۵ الف به وسیله چند پیکان مشخص شده است، این جداسازی به وسیله جریان مماس آرگون در اطراف دیواره‌های لوله انجام می‌شود. جریان مماس دیواره‌های درونی لوله مرکزی را خنک و پلاسما را به طور شعاعی متمرکز می‌کند.

### تزریق نمونه

نمونه به وسیلهٔ جریان آرگون با سرعتی حدود ۱ L/min از طریق لوله کوارتزی مرکزی به پلاسمای داغ در قسمت مسیر لوله‌ها حمل می‌شود. نمونه می‌تواند به صورت غبار، بخار ایجادشده در اثر گرما یا گرد ریز باشد.

### شکل ظاهری پلاسما و طیفها

پلاسمای نوعی یک هستهٔ پرشدت، سفید درخشان و غیرشفاف دارد که به یک دنبالهٔ شعله مانند ختم می‌شود. هسته که تا چند میلیمتر بالای لوله ادامه می‌یابد، یک طیف پیوسته تولید می‌کند که طیف اتمی آرگون روی آن سوار شده است. این پیوستار ظاهراً هنگامی حاصل می‌شود که یونهای آرگون و یونهای دیگر با الکترونها مجدداً ترکیب شوند. در ناحیهٔ ۱۰ تا ۳۰ nm بالای هسته، پیوستار محو می‌شود و پلاسما از نظر نوری شفاف است. مشاهدات طیفی معمولاً در ارتفاع ۱۵ تا ۲۰ nm بالای پیچهٔ القایی انجام می‌گیرد. در اینجا تابش زمینه‌ای به طور قابل ملاحظه‌ای عاری از خطوط آرگون است و برای اندازه‌گیریهای طیفی مناسب است. بسیاری از حساسترین خطوط آنالیت در این ناحیه از پلاسما از یونهایی مانند $Ca^+$، $Cd^+$، $Cr^+$ و $Mn^+$ قرار دارند.

### اتمی‌شدن و یونش آنالیت

موقعی که اتمهای نمونه به نقطهٔ مشاهده در پلاسما برسند، زمان توقفی در حدود ۲ ms در دماهایی در گسترهٔ ۶۰۰۰ تا ۸۰۰۰ °K دارند. این زمانها و دماها دو تا سه برابر بزرگتر از زمانها و دماهایی است که با داغترین شعله‌های احتراق (استیلن / نیتروزواکسید) قابل دستیابی است. در نتیجه، اتمی‌شدن کاملتر است و با تداخلهای شیمیایی کمتری سر و کار داریم. لذا به طور غیرمنتظره‌ای آثار تداخل یونش کمتر است و یا اصلاً وجود ندارد، احتمالاً به این دلیل که غلظت زیاد الکترونهای حاصل از یونش آرگون غلظت کم و بیش ثابتی از الکترون را در پلاسما ابقا می‌کند.

---

**دماهای پلاسما اساساً بیشتر از دماهای شعله‌اند.**

---

منبع پلاسما مزایای دیگری نیز دارد. اول اینکه یونش در محیطی که از نظر شیمیایی بی‌اثر است رخ می‌دهد که در این صورت باید عمر آنالیت افزایش یابد. علاوه بر این، برعکس منابع شعله‌ای، مقطع عرضی دمای پلاسما نسبتاً یکنواخت است. در نتیجه، منحنیهای درجه‌بندی در محدودهٔ غلظتهای با چند مرتبهٔ بزرگی تمایل به خطی‌بودن دارند.

## ۲۴ د ـ ۲. منبع پلاسمای آرگون با جریان مستقیم

افشانه‌های پلاسمای با جریان مستقیم اولین‌بار در دههٔ ۱۹۲۰ توصیف شدند و بیش از دو دهه به طور سیستماتیک به عنوان منابع برای طیف‌بینی نشری مورد بررسی قرار گرفتند. به هرحال، طراحی منبعی از این نوع که بتواند اطلاعاتی با تکرارپذیری کافی جهت رقابت با منابع شعله‌ای و پلاسمای جفت‌شده القایی در اختیار قرار دهد، اخیراً صورت گرفته است.

نمودار یک منبع پلاسمای dc تجاری که برای برانگیختگی طیفهای نشری کاملاً مناسب است در شکل ۲۴ـ۱۵ ب نشان داده شده است. این منبع افشانهٔ پلاسمایی متشکل از سه الکترود مرتب‌شده در یک پیکربندی Y وارونه است. و هر بازوی Y یک آند گرافیتی و در پایهٔ وارونهٔ آن یک کاتد تنگستنی قرار گرفته است. آرگون از دو بلوک آندی به سمت کاتد جریان می‌یابد. هنگامی‌که کاتد به طور لحظه‌ای با آندها تماس حاصل کند، افشانهٔ پلاسمایی تشکیل می‌شود. یونش آرگون رخ می‌دهد و جریانی که حاصل می‌شود (A ۱۴≈) یونهای اضافی را که موجب دوام نامعین خود می‌شود تولید می‌کند. دما در هستهٔ قوس الکتریکی احتمالاً ۱۰,۰۰۰ $^\circ$K و در ناحیهٔ مشاهده ۵۰۰۰ $^\circ$K است. نمونه به داخل سطح بین دو بازوی Y افشانده می‌شود که در آنجا اتمی و برانگیخته‌شده و طیف آن مشاهده می‌شود.

طیفهای حاصل از افشانهٔ پلاسمایی در مقایسه با طیفهای ناشی از پلاسمای جفت‌شده القایی خطوط کمتری دارند و خطوط تشکیل‌شده در اولی به جای یونها عمدتاً از اتمها ناشی می‌شوند. حساسیتهایی که با استفاده از افشانهٔ پلاسمایی dc قابل دستیابی است در گسترهٔ کمتر از یک مرتبه بزرگی تا حدود حساسیتی معادل با آنچه که با پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی قابل دسترسی است، قرار دارند. تکرارپذیری دو سیستم یکسان است. مقدار آرگون بسیار کمتری برای پلاسمای dc مورد نیاز است و منبع توان کمکی ساده‌تر و ارزانتر است. از طرف دیگر، الکترودهای گرافیتی به فاصله هر چند ساعت باید تعویض شوند، در حالی‌که پلاسمای جفت‌شده القایی به نگهداری کمتری نیاز دارد یا نیازی ندارد.

## ۲۴ د ـ ۳. دستگاههای برای طیف‌بینی پلاسمایی

چند سازنده دستگاههایی را برای طیف‌بینی نشر پلاسمایی عرضه می‌کنند. به طور کلی، این دستگاهها از یک طیف نورسنج توری‌دار با کیفیت بالا برای نواحی فرابنفش و مرئی و یک

آشکارساز فوتو تکثیرکننده تشکیل شده‌اند. بسیاری از آنها به نحوی خودگردان‌اند که یک طیف کامل را متوالیاً می‌توان پویش کرد. تعدادی چند لوله فوتو تکثیرکنندهٔ قرار گرفته در صفحه کانونی دارند، به نحوی که می‌توان خطوط عناصر مختلف (دو دوجین یا بیشتر) را همزمان نظارت کرد. چنین دستگاهی بسیار گران است.

### ۲۴ د ـ ۴. کاربردهای کمّی منابع پلاسما

بی‌تردید، منابع جفت‌شدهٔ القایی و پلاسمای dc اطلاعات تجزیه‌ای کمّی به‌مراتب بهتری را در مقایسه با سایر منابع نشری در اختیار قرار می‌دهند. علت حصول این نتایج بسیار خوب از پایداری زیاد، نوفهٔ کم، آثار زمینه‌ای کم و عاری از تداخلهای حاصل از منابع تحت شرایط آزمایشی مناسب ناشی می‌شود. عملکرد منبع پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی را از نظر حدود آشکارسازی تا اندازه‌ای بهتر از عملکرد منبع پلاسمای dc است. مع‌ذالک، دومی برای خریداری و به‌کارگیری ارزانتر است و برای بسیاری از کاربردها کاملاً مناسب است.

به طور کلی، حدود آشکارسازی منبع پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی به اندازهٔ دیگر روشهای طیفی اتمی یا بهتر از آنهاست. حساسیت چند روش در جدول ۲۴ـ۴ مقایسه شده است.

## ۲۴ هـ. سؤالات و مسائل

*۲۴ـ۱. تفاوتهای اساسی بین طیف‌بینی نشر اتمی و طیف‌بینی جذب اتمی را شرح دهید.

۲۴ـ۲. اصطلاحات زیر را تعریف کنید.

*(الف) اتم‌سازی

(ب) پهن‌شدگی فشاری

*(ج) پهن‌شدگی دوپلری

(د) مهپاش با جریان آشفته

*(هـ) پلاسما

(و) لامپ کاتدی توخالی

*(ز) بیرون پرانی

(ح) یونشگاه

*(ط) تداخل طیفی

(ی) تداخل شیمیایی

*(ک) بافر تابشی

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

(ل) عامل رهاساز

*(م) عامل حفاظتی

*۲۴ـ۳. چرا نشر اتمی در مقایسه با جذب اتمی به ناپایداری شعله حساستر است؟

۲۴ـ۴. چرا در طیف‌بینی جذب اتمی از مدوله‌کردن منبع استفاده می‌شود؟

*۲۴ـ۵. در یک شعلهٔ هیدروژن / اکسیژن، پیک جذبی اتمی برای آهن در حضور غلظتهای زیاد یون سولفات کاهش می‌یابد.

(الف) علت این رویداد را توضیح دهید.

(ب) سه روش ممکن برای رفع تداخل بالقوهٔ سولفات در تعیین کمّی آهن پیشنهاد کنید.

۲۴ـ۶. چرا خطوط طیفی حاصل از یک لامپ کاتدی توخالی در مقایسه با خطوط نشری اتمها در شعله باریکترند؟

*۲۴ـ۷. در گسترهٔ غلظتی ۵۰۰ تا ۲۰۰۰ ppm از U، یک رابطهٔ خطی بین جذب در ۳۵۱٫۵ nm و غلظت وجود دارد. در غلظتهای کمتر، این رابطه غیرخطی می‌شود مگر زمانی‌که غلظتی در حدود ۲۰۰۰ ppm از نمک یک فلز قلیایی وارد محلول شود. علت را توضیح دهید.

۲۴ـ۸. هدف استفاده از استاندارد درونی در روشهای نشر شعله‌ای چیست؟

*۲۴ـ۹. به یک نمونهٔ ۵٫۰۰ میلی‌لیتری خون جهت رسوب‌دادن پروتئینهای آن، تری‌کلرواستیک‌اسید اضافه شد. پس از سانتریفوژکردن، pH محلول به ۳ رسانده و با دو حجم ۵٫۰۰ mL از متیل‌ایزوبوتیل‌کتون محتوی عامل آلی کمپلکس‌دهنده با سرب، APCD، استخراج شد. محصول استخراج مستقیماً به درون شعلهٔ هوا / استیلن افشانده شد و جذب ۰٫۵۰۲ در ۲۸۳٫۳ nm به دست آمد. حجمهای پنج میلی‌لیتری از محلولهای استاندارد محتوی ۰٫۴۰۰ و ۰٫۶۰۰ ppm سرب به همان روش مورد عمل قرار گرفتند و جذبهای ۰٫۳۹۶ و ۰٫۵۹۹ به‌دست دادند. با فرض اینکه از قانون بیر پیروی می‌شود، قسمت در میلیون سرب را در نمونه محاسبه کنید.

۲۴ـ۱۰. سدیم موجود در یک سری از نمونه‌های سیمان با طیف‌بینی نشر شعله‌ای اندازه‌گیری شد. نورسنج شعله‌ای با استفاده از محلولهای استاندارد محتوی ۰، ۲۰٫۰، ۴۰٫۰، ۶۰٫۰ و ۸۰٫۰ μg $Na_2O$ در میلی‌لیتر درجه‌بندی شد. اعداد قرائت‌شده روی دستگاه برای این محلولها ۳٫۱، ۲۱٫۵، ۴۰٫۹، ۵۷٫۱ و ۷۷٫۳ بود.

(الف) با نمودار داده‌ها را رسم کنید.

(ب) خط توانهای دوم را برای داده‌ها به دست آورید.

(ج) انحراف استاندارد برای شیب و عرض از مبدأ خط قسمت (ب) را محاسبه کنید.

(د) داده‌های زیر برای نمونه‌های تکراری g ۱٫۰۰۰ سیمان که در HCl حل و پس از خنثی‌سازی تا حجم mL ۱۰۰٫۰ رقیق شدند، به دست آمد.

| | | قرائت نشر | | |
|---|---|---|---|---|
| | شاهد | نمونه A | نمونه B | نمونه C |
| تکراری ۱ | ۵٫۱ | ۲۸٫۶ | ۴۰٫۷ | ۷۳٫۱ |
| تکراری ۲ | ۴٫۸ | ۲۸٫۲ | ۴۱٫۲ | ۲۷٫۱ |
| تکراری ۳ | ۴٫۹ | ۲۸٫۹ | ۴۰٫۲ | بیرون‌ریخته‌شد |

$Na_2O$ ٪ در هر نمونه را حساب کنید. انحراف استاندارد مطلق و نسبی برای میانگین هر اندازه‌گیری چقدر است؟

*۱۱-۲۴. کروم موجود در یک نمونه آبی به این طریق اندازه‌گیری شد که mL ۱۰٫۰ از نمونهٔ مجهول با پی‌پت به داخل هر یک از پنج بالن حجم‌سنجی mL ۵۰٫۰ منتقل شد. حجمهای مختلفی از یک محلول استاندارد ppm Cr ۱۲٫۲ به بالنها اضافه شد و سپس محلولها به حجم‌رسانده شدند.

| مجهول، mL | استاندارد، mL | جذب |
|---|---|---|
| ۱۰٫۰ | ۰٫۰ | ۰٫۲۰۱ |
| ۱۰٫۰ | ۱۰٫۰ | ۰٫۲۹۲ |
| ۱۰٫۰ | ۲۰٫۰ | ۰٫۳۷۸ |
| ۱۰٫۰ | ۳۰٫۰ | ۰٫۴۶۷ |
| ۱۰٫۰ | ۴۰٫۰ | ۰٫۵۵۴ |

(الف) نمودار جذب را به صورت تابعی از حجم استاندارد، $V_s$، را رسم کنید.

(ب) رابطه‌ای به دست آورید که جذب را به غلظتهای استاندارد و مجهول ($c_s$ و $c_x$) و حجمهای استانداردها و مجهول ($V_s$ و $V_x$) و همچنین حجمی که محلولها به آن رقیق شده‌اند ($V_T$) ارتباط دهد.

(ج) رابطه‌هایی برای شیب و عرض از مبدأ خط راست در (الف) برحسب متغیرهای فهرست‌شده در (ب) به دست آورید.

(د) نشان دهید که غلظت آنالیت با رابطهٔ $c_x = bc_s/mV_x$ داده می‌شود، که $m$ و $b$

شیب و عرض از مبدأ خط راست در (الف) هستند.
(ه) مقادیر $m$ و $b$ را با روش کمترین توانهای دوم به دست آورید.
(و) انحراف استاندارد را برای شیب و عرض از مبدأ در (ه) محاسبه کنید.
(ز) با استفاده از رابطه داده‌شده در (د)، ppm Cr را حساب کنید.

## مراجع


1. C. Th. J. Alkemade *et al., Metal Vapors in Flames.* Elmsford, NY: Pergamon Press, 1982.
2. B. Magyar, *Guide-lines to Planning Atomic Spectrometric Analysis.* New York: Elsevier, 1982.
3. J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis.* Chapters 7-11. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.
4. E. E. Pickett and S. R. Koirtyohann, *Anal . chem.,* **1969,** *41* (14), 42A. Copyright 1969 American Chemical Society.
5. R. Hermann and C. T. J. Alkemade, *Chemical Analysis by Flame Photometry,* 2nd ed., p. 484. New York: Interscience, 1963.
6. V. A. Fassel and R. N. Kniseley, *Anal. Chem.,* **1974**, *46*, 1111A. Copyright 1974 American Chemical Society.
7. C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Aromic Absorption Spectroscopy*, pp. 65-83. London: The Chemical Society, 1977.
8. G. R. Kirchhoff. *Abhandl Berlin Akad.*, **1862**, 227.
9. S. R. Koirtyohann and M. L. Kaiser, *Anal. Chem.,* **1982**, *54*, 1515A.
10. C. W. Fuller, *Electrothermal Atomization for Atomic Absorption Spectroscopy.* London: The Chemical Society, 1978.
11. A. Varma, *CRC Handbook of Furnace Atomic Absorption Spectroscopy.* Boca Raton, FL: CRC Press, 1989.
12. W. Slavin, *Anal. Chem.,* **1982,** *54,* 689A. Copyright 1982 American Chemical Society.
13. W. R. Hatch and W. L. Ott, *Anal. Chem.*, **1968**, *40*(14), 2085.
14. R. D. Sacks, in *Treatise on Analytical Chemistry,* 2nd ed., P. J. Elving. E. J.

Meehan, and I. M. Kolthoff, Eds., Part I, Vol. 7. pp. 516-526.
New York: Wiley, 1981.

15. J. D. Ingle Jr. and S. R. Crouch, *Spectrochemical Analysis,* Chapter 8. Englewood Cliffs, NJ: Prentice-Hall, 1988.

16. V. A. Fassel, *Science,* **1978**, *202,* 185. Copyright 1978 by the American Association for the Advancement of Science.

# ۲۵

# جداسازیهای تجزیه‌ای با استخراج و تبادل یونی

هرگاه در یک تجزیه شیمیایی، گونه‌ای در ماتریس نمونه علامتی تمایزناپذیر از علامت آنالیت تولید کند یا علامت آنالیت را تضعیف نماید، تداخل ایجاد می‌شود. هیچ یک از علامتهای تجزیه‌ای آن‌قدر ویژه نیست که عاری از تداخل باشد. در نتیجه، اغلب روشهای تجزیه‌ای به یک یا چند مرحله مقدماتی برای حذف آثار تداخلها نیاز دارند.

---

**ماتریس نمونه محیط حاوی آنالیت مورد نظر است.**

**تداخل‌کننده یک گونه شیمیایی است که با تقویت یا تضعیف علامت تجزیه‌ای به یک خطای سیستماتیک در تجزیه منجر می‌شود.**

**عامل پوشاننده، واکنشگری است که به طریقه شیمیایی به یک تداخل‌کننده پیوند می‌یابد و آن را از ایجاد خطا در یک تجزیه باز می‌دارد.**

---

دو روش کلی برای برخورد با تداخلها وجود دارد. روش اول شامل استفاده از یک *عامل پوشاننده* به منظور بی‌حرکت‌ساختن یا پیوند شیمیایی تداخل‌کننده در شکلی است که دیگر باعث افزایش یا کاهش علامت آنالیت نشود [۱]. به طور واضح عامل پوشاننده نباید تأثیر قابل ملاحظه‌ای بر رفتار آنالیت داشته باشد. یک مثال از پوشانندگی، استفاده از یون فلوئورید برای جلوگیری از تداخل آهن (III) در اندازه‌گیری مس (II) به روش یدسنجی است. در این تجزیه، مقدار اضافی یون یدید به محلول آنالیت اضافه می‌شود تا با یونهای مس (II) واکنش کرده و مقدار استوکیومتری از ید را تولید کند. سپس ید آزادشده با محلول استاندارد سدیم تیوسولفات

تیتر می‌شود. در این اندازه‌گیری، آهن (III) نیز به دلیل اینکه یون یدید تا اندازه‌ای اکسید می‌کند، تداخل می‌نماید. این تداخل با واردکردن مقدار اضافی یون فلوئورید برطرف می‌شود. در اینجا، پوشانندگی از تمایل زیاد یونهای فلوئورید به تشکیل کمپلکس با آهن (III) و نه با مس (II) حاصل می‌شود. نتیجهٔ این عمل کاهش پتانسیل الکترودی سیستم آهن (III) تا جایی است که تنها یونهای مس (II) نمونه، یونهای یدید را به ید اکسید می‌کنند. مثال دیگری از پوشانندگی را در بخش ۱۴ ب ـ ۸ مورد توجه قرار دادیم که در آن یون سیانید برای پوشاندن یونهای فلزات سنگین و جلوگیری از تداخل آنها در تیتراسیون یونهای منیزیم و کلسیم با EDTA به‌کار رفت.

روش دوم برای برطرف‌کردن اثر یک تداخل‌کننده شامل جداسازی آنالیت و تداخل‌کننده به صورت فازهای مجزاست. روش کلاسیک برای انجام این نوع جداسازی براساس رسوب‌دادن گزینشی آنالیت با یک واکنشگر شیمیایی مناسب مانند هیدروژن سولفید (بخش ۷ ج) یا هر یک از چند عامل رسوب‌دهندهٔ آلی است (بخش ۶ د ـ ۲). روش دیگر خارج‌کردن آنالیت به صورت یک فاز مجزا شامل برقکافت در پتانسیل الکترود کنترل شده است که در بخش ۱۹ ج ـ ۲ شرح داده شد. سومین روش جداسازی مبتنی بر تبدیل آنالیت به فاز گازی است که سپس می‌توان آن‌را با تقطیر جدا کرد.

---

**گونه‌های شیمیایی معمولاً با تبدیل به فازهای مختلفی که سپس می‌توانند به طریقه مکانیکی منزوی گردند، جداسازی می‌شوند.**

---

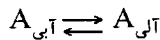
در این فصل دو روش دیگر جداکردن یک آنالیت از تداخلها را بررسی می‌کنیم: *استخراج* و *تبادل یونی*. انواع مختلف جداسازیهای کروماتوگرافی را در فصلهای ۲۶ و ۲۷ بررسی می‌کنیم، این روشها نیز براساس توزیع آنالیت و تداخل‌کننده بین دو فاز استوارند.

## ۲۵ الف . جداسازی با استخراج

میزانی که حل‌شده‌های معدنی و آلی خود را بین دو مایع امتزاج‌ناپذیر توزیع می‌کنند بسیار متفاوت است و این تفاوتها برای چند دهه به منظور انجام جداسازی گونه‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گرفته است. در این بخش به بررسی کاربردهای فرایند توزیع برای جداسازیهای تجزیه‌ای می‌پردازیم.

### ۲۵ الف ـ ۱. نظریه

توزیع یک حل‌شده بین دو فاز امتزاج‌ناپذیر یک پدیدهٔ تعادلی است که از *قانون توزیع* پیروی می‌کند. اگر اجازه دهیم گونهٔ حل‌شده A خود را بین آب و یک فاز آلی توزیع کند، تعادل حاصل را می‌توان به صورت زیر نوشت



که زیرنویسها به ترتیب به فازهای آبی و آلی اشاره دارند. به طور ایده‌آل، نسبت فعالیتهابرای مادهٔ A در دو فاز، ثابت و مستقل از مقدار کل A است؛ یعنی در هر دمایی،

$$K = \frac{(a_A)_{\text{آلی}}}{(a_A)_{\text{آبی}}} \cong \frac{[A_{\text{آلی}}]}{[A_{\text{آبی}}]} \qquad (۱\text{-}۲۵)$$

که $(a_A)_{\text{آلی}}$ و $(a_A)_{\text{آبی}}$ فعالیتهای مادهٔ A در هر یک از فازها و عبارتهای داخل کروشه غلظتهای مولار A هستند. ثابت تعادل $K$ ضریب تقسیم یا ضریب توزیع نامیده می‌شود. مانند بسیاری از تعادلات دیگر، غلظتهای مولار را بدون هر گونه خطای جدی اغلب می‌توان جایگزین فعالیتها کرد. معمولاً، مقدار عددی $K$ تقریبی از نسبت حلالیت A در هر حلال است.[۱]

ضرایب تقسیم به این دلیل مفیدند که محاسبهٔ غلظت آنالیت باقیمانده در یک محلول را پس از تعداد معینی استخراج ممکن می‌سازند. آنها همچنین راهنمایی برای مؤثرترین طریق جهت جداسازی استخراجی در اختیار می‌گذارند. بنابراین، به‌آسانی مشاهده می‌شود (نکتهٔ ۲۵ـ۱ را ببینید) که برای سیستم ساده تشریح شده با معادلهٔ ۲۵ـ۱، غلظت A باقیمانده در یک محلول آبی پس از $n$ بار استخراج با یک حلال آلی با معادلهٔ زیر داده می‌شود.

$$[A_{\text{آبی}}]_n = \left(\frac{V_{\text{آبی}}}{V_{\text{آلی}}K + V_{\text{آبی}}}\right)^n [A_{\text{آبی}}]_0 \qquad (۲\text{-}۲۵)$$

---

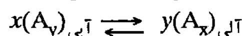
**برای استخراج یک نمونه همیشه بهتر است از چندحجم کوچک حلال به جای استخراج با یک حجم بزرگ حلال استفاده شود.**

---

که در آن $[A_{\text{آبی}}]_n$ غلظت A باقیمانده در محلول آبی پس از استخراج $V_{\text{آبی}}$ mL از محلول محتوی یک غلظت اولیه $[A_{\text{آبی}}]_0$ با $n$ قسمت از حلال آلی، هر یک با حجم $V_{\text{آلی}}$ mL است. چگونگی استفاده از این معادله برای تصمیم‌گیری در مورد مؤثرترین طریق جهت انجام یک استخراج در مثال ۲۵ـ۱ نشان داده شده است.

---

۱. اگر حل‌شده در دو حلال با حالتهای متفاوتی از انبوهگی وجود داشته باشد، تعادل چنین می‌شود



و بنابراین ضریب توزیع به قرار زیر است

$$K = \frac{[(A_x)_{\text{آلی}}]^y}{[(A_y)_{\text{آبی}}]^x}$$

**مثال ۲۵ـ۱**

ضریب توزیع ید بین یک حلال آلی و $H_2O$، ۸۵ است. غلظت $I_2$ باقیمانده در لایهٔ آبی را پس از استخراج ۵۰٫۰ mL از $۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳}$ M $I_2$ با مقادیر زیر از حلال آلی محاسبه کنید: ۵۰٫۰ mL؛ (ب) دو قسمت ۲۵٫۰ mL؛ (ج) پنج قسمت ۱۰٫۰ mL.

جایگزینی در معادلهٔ ۲۵ـ۲ می‌دهد

(الف) $$[I_{2\,\text{آبی}}] = \left(\frac{۵۰٫۰}{۵۰٫۰ \times ۸۵ + ۵۰٫۰}\right)^{۱} \times ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳} = ۱٫۱۶ \times ۱۰^{-۵}$$

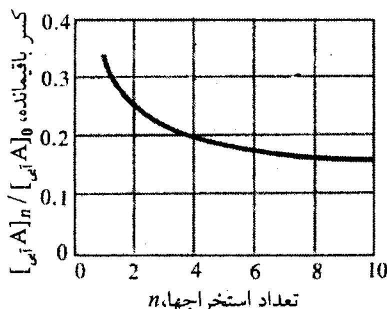
(ب) $$[I_{2\,\text{آبی}}] = \left(\frac{۵۰٫۰}{۲۵٫۰ \times ۸۵ + ۵۰٫۰}\right)^{۲} \times ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳} = ۵٫۲۸ \times ۱۰^{-۷}$$

(ج) $$[I_{2\,\text{آبی}}] = \left(\frac{۵۰٫۰}{۱۰٫۰ \times ۸۵ + ۵۰٫۰}\right)^{۵} \times ۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۳} = ۵٫۲۹ \times ۱۰^{-۱۰}$$

در شکل ۲۵ـ۱ نشان داده است که با تقسیم حجم کل حلال به قسمتهای کوچک و کوچکتر، بهبود کارایی استخراجهای چندباره سریعاً تنزل می‌کند. همان‌طور که می‌بینیم، با تقسیم حلال استخراج‌کننده به بیش از پنج یا شش قسمت، بهبود کمی در کارایی حاصل می‌شود.

## ۲۵ الف ـ ۲. کاربردها

در جداسازی گونه‌های معدنی غالباً استخراج در مقایسه با یک روش رسوبی بیشتر جالب توجه است. فرایندهای تعادل و جداسازی فازها در یک قیف جداکننده در مقایسه با رسوبگیری معمولی، صاف‌کردن و شستشو کمتر خسته‌کننده و وقت‌گیر است. به علاوه، مشکلات مربوط به هم‌رسوبی نیز برطرف می‌شود. در نهایت، برخلاف فرایند رسوبگیری، به طور ایده‌آل روش استخراج برای جداسازی مقادیر ناچیز آنالیتها مفید است.

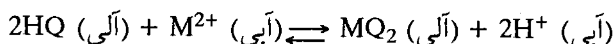



**شکل ۲۵ـ۱.** نمودار مربوط به معادلهٔ ۲۵ـ۴ با ۲ = $K$ و $V_{\text{آبی}}$ = ۱۰۰ mL. حجم کل حلال آلی نیز ۱۰۰ mL است؛ بنابراین $V_{\text{آلی}} = ۱۰۰/n$.

## جداسازیهای استخراجی یونهای فلزی به صورت کی‌لیت

بسیاری از عوامل کی‌لیت‌ساز آلی اسیدهای ضعیفی‌اند که با یونهای فلزی واکنش می‌دهند تا کمپلکسهایی بدون بار که در حلالهای آلی مانند اترها، هیدروکربنها، کتونها و گونه‌های کلردار (شامل کلروفرم و کربن و تتراکلرید) بسیار انحلالپذیرند، تولید کنند.[۱] از طرف دیگر، بیشتر کی‌لیتهای فلزی تقریباً در آب حل نمی‌شوند. به طور مشابه، عوامل کی‌لیت‌ساز خود اغلب در حلالهای آلی کاملاً حل می‌شوند اما در آب انحلالپذیری کمی دارند.

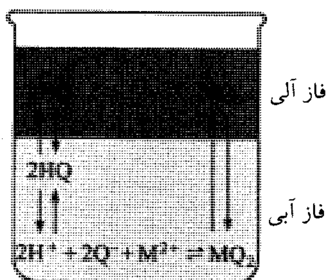
تعادلی راکه هنگام استخراج یک محلول آبی از یک کاتیون دو والانسی مانند روی (II) با یک محلول آلی محتوی مقدار اضافی از ۸ـ هیدروکسی‌کینولین برقرار می‌شود در شکل ۲۵ـ۲ نشان داده شده است برای اطلاع از ساختار و واکنشهای این عامل کی‌لیت‌ساز بخش ۶ د ـ ۳ را ببینید). چهار تعادل نشان داده شده است. تعادل اول شامل توزیع ۸ـ هیدروکسی‌کینولین، HQ، بین لایهٔ آبی و آلی است. تعادل دوم شامل تفکیک اسید HQ به یونهای $H^+$ و $Q^-$ در لایهٔ آبی است. تعادل سوم شامل واکنش تشکیل کمپلکس برای تولید $MQ_2$ است. تعادل چهارم شامل توزیع کی‌لیت بین دو حلال است (اما برای تعادل چهارم، $MQ_2$ در محلول آبی به صورت رسوب خارج می‌شود). تعادل کلی مجموع این چهار واکنش است یا



$$2HQ\ (\text{آلی}) + M^{2+}\ (\text{آبی}) \rightleftharpoons MQ_2\ (\text{آلی}) + 2H^+\ (\text{آبی})$$

ثابت تعادل برای این واکنش

$$K' = \frac{[MQ_2\ (\text{آلی})]\,[H^+\ (\text{آبی})]^2}{[HQ\ (\text{آلی})]^2\,[M^{2+}\ (\text{آبی})]}$$




**شکل ۲۵ـ۲.** تعادل در استخراج کاتیون آبی $M^{2+}$ به داخل یک حلال آلی امتزاج‌ناپذیر محتوی ۸ـ هیدروکسی‌کینولین

۱. استفاده از حلالهای کلردار به‌دلیل تأثیر آنها بر روی سلامتی و نقش احتمالی آنها در تخریب لایهٔ اوزون رو به کاهش است.

**نکتهٔ ۲۵ـ۱**

**اثبات معادلهٔ ۲۵ـ۲**

سیستم سادهای را که با معادلهٔ ۲۵ـ۱ توصیف میشود در نظر بگیرید. فرض کنید $x_0$ mmol از مادهٔ حلشدهٔ A در $V_{آبی}$ mL محلول آبی با $V_{آلی}$ mL از یک حلال آلی امتزاجناپذیر با آب استخراج میشود. در حالت تعادل $x_1$ mmol از A در لایهٔ آبی باقیخواهد ماند و $(x_0 - x_1)$ mmol از آن به لایهٔ آلی منتقل خواهد شد. پس غلظت A در دو لایه خواهد بود

$$[A_{آبی}] = \frac{x_1}{V_{آبی}}$$

$$[A_{آلی}] = \frac{(x_0 - x_1)}{V_{آلی}}$$

جایگزینی این مقادیر در معادلهٔ ۲۵ـ۱ و نوآرایی میدهد

$$x_1 = \left(\frac{V_{آبی}}{V_{آلی} K + V_{آبی}}\right) x_0$$

به همین نحو، تعداد میلیمولهای، $x_2$، باقیمانده پس از دومین استخراج با همان حجم حلال، خواهد بود

$$x_2 = \left(\frac{V_{آبی}}{V_{آلی} K + V_{آبی}}\right) x_1$$

جایگزینی معادله قبلی در این رابطه، میدهد

$$x_2 = \left(\frac{V_{آبی}}{V_{آلی} K + V_{آبی}}\right)^2 x_0$$

براساس همین بحث، تعداد میلیمولهای، $x_n$، که پس از $n$ با استخراج باقی میماند، با معادلهٔ زیر به دست خواهد آمد

$$x_n = \left(\frac{V_{آبی}}{V_{آلی} K + V_{آبی}}\right)^n x_0$$

در نهایت، این معادله را میتوان برحسب غلظتهای اولیه و پایانی $x$ در لایه آبی

جایگزینی روابط زیر نوشت

$$x_n = [A_{\text{آبی}}]_n V_{\text{آبی}} \quad \text{و} \quad x_0 = [A_{\text{آبی}}]_0 V_{\text{آبی}}$$

بنابراین،

$$[A_{\text{آبی}}]_n = \left(\frac{V_{\text{آبی}}}{V_{\text{آلی}} K + V_{\text{آبی}}}\right)^n [A_{\text{آبی}}]_0$$

که معادله ۲۵ـ۲ است.

معمولاً، HQ در لایهٔ آلی نسبت به $M^{2+}$ در فاز آبی به مقدار اضافی زیادی موجود است، به طوری که [(آلی) HQ] طی استخراج اساساً ثابت باقی می‌ماند. بنابراین، عبارت ثابت تعادل را می‌توان به صورت زیر ساده کرد

$$K' [HQ\ (\text{آلی})]^2 = K = \frac{[MQ_2\ (\text{آلی})]\ [H^+\ (\text{آبی})]^2}{[M^{2+}\ (\text{آبی})]}$$

یا

$$\frac{[MQ_2\ (\text{آلی})]}{[M^{2+}\ (\text{آبی})]} = \frac{K}{[H^+\ (\text{آبی})]^2}$$

بنابراین می‌بینیم که نسبت غلظت گونهٔ فلزی در دو لایه با عکس مجذور غلظت یون هیدروژن در لایهٔ آبی متناسب است. ثابتهای تعادل $K$ از یک یون فلزی به یون فلزی دیگری تغییر زیادی می‌کنند و این تفاوتها امکان استخراج گزینشی یک کاتیون از دیگری را از راه بافری‌کردن محلول آبی در سطحی که یک کاتیون تقریباً به طور کامل استخراج شود و دومی به مقدار زیاد در فاز آبی باقی بماند فراهم می‌کند.

چند جداسازی مفید با ۸ـهیدروکسی کینولین انجام گرفته است. به علاوه، عوامل کی‌لیت‌ساز بسیاری که رفتار مشابهی دارند در مراجع توصیف شده‌اند [۲]. در نتیجه، استخراجهای همراه با کنترل pH روش توانمندی را برای جداسازی یونهای فلزی فراهم می‌کنند.

## استخراج کلریدها و نیتراتهای فلزی

تعدادی از گونه‌های معدنی را می‌توان با حلالهای مناسب استخراج کرد. مثلاً، استخراج تک محلول هیدروکلریک‌اسید ۶ M با اتر، به انتقال بیش از ۵۰٪ از چند یون به محیط آلی منجر می‌شود؛ این یونها عبارت‌اند از آهن (III)، آنتیموان (V)، تیتانیم (III)، طلا (III)، مولیبدن (VI) و قلع (IV). یونهای دیگر مانند آلومینیم (III) و کاتیونهای دووالانسی کبالت، سرب، منگنز و نیکل استخراج نمی‌شوند.

اورانیم (VI) را می‌توان به وسیله استخراج با اتر از محلولی که نسبت به نیتریک‌اسید ۱٫۵ مولار است و با آمونیوم نیترات سیرشده است از عناصری مانند سرب و توریم جدا کرد. بیسموت و آهن (III) نیز تا اندازه‌ای از این محیط استخراج می‌شوند.

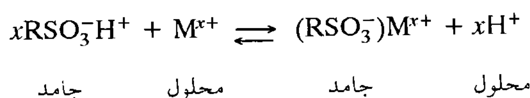
# ۲۵ ب. جداسازی با تبادل یونی

تبادل یونی فرایندی است که به وسیلهٔ آن یونهای نگه‌داشته شده بر روی یک جامد متخلخل و اساساً نامحلول با یونهای محلولی که با جامد تماس حاصل می‌کنند، مبادله می‌شوند. خواص تبادل یونی خاکها و زئولیتها بیش از یک قرن است که شناسایی و مورد مطالعه قرار گرفته است. رزینهای مصنوعی تبادل یونی اولین بار در سال ۱۹۳۵ تولید شدند و از آن زمان تاکنون در نرم‌کردن آب، یون‌زدایی آب، تصفیهٔ محلولها و جداسازی یونها مورد استفاده وسیعی قرار گرفته‌اند.

## ۲۵ ب ـ ۱. رزینهای تبادل یونی

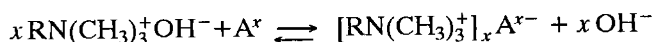
رزینهای تبادل یونی مصنوعی، بسپارهای با وزن مولکولی زیادند که به ازای هر مولکول تعداد زیادی گروههای عاملی یونی وجود دارد. رزینهای تبادل کاتیونی شامل گروههای اسیدی‌اند، در حالی‌که رزینهای تبادل آنیونی گروههای بازی دارند. تبادلگرهای از نوع اسیدهای قوی، گروههای سولفونیک اسید ($-SO_3^-H^+$) متصل به ماتریس بسپاری دارند (شکل ۲۵-۳ را ببینید) و در مقایسه با تبادلگرهای از نوع اسید ضعیف که اثر خود را مدیون گروههای کربوکسیلیک اسید ($-COOH$) هستند، کاربرد گسترده‌تری دارند. به طور مشابه، تبادلگرهای آنیونی از نوع باز قوی شامل گروههای آمین نوع چهارم [$-N(CH_3)_3^+\ OH^-$] اند، درحالی‌که تبادلگرهای از نوع باز ضعیف، شامل آمینهای نوع دوم یا سوم‌اند.

تبادلگرهای کاتیونی با تعادل زیر نشان داده می‌شوند

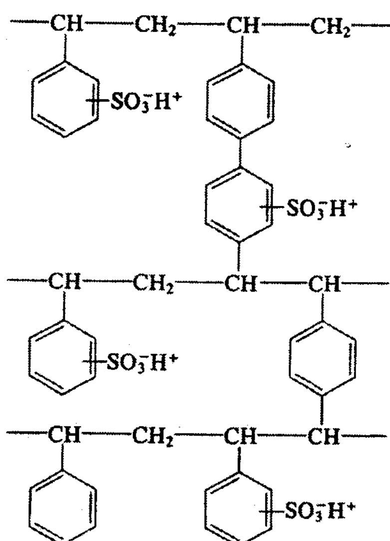


$$\underset{\text{جامد}}{xRSO_3^-H^+} + \underset{\text{محلول}}{M^{x+}} \rightleftharpoons \underset{\text{جامد}}{(RSO_3^-)M^{x+}} + \underset{\text{محلول}}{xH^+}$$

که $M^{x+}$ نمایندهٔ یک کاتیون و R نمایندهٔ آن قسمت از یک مولکول رزین حاوی یک گروه سولفونیک‌اسید است. تعادل مشابه شامل یک تبادلگر آنیونی باز قوی و یک آنیون $A^{x-}$ چنین است



$$xRN(CH_3)_3^+OH^- + A^x \rightleftharpoons [RN(CH_3)_3^+]_xA^{x-} + xOH^-$$




**شکل ۲۵-۳.** ساختار یک رزین تبادل یونی پلی‌استیرنی با اتصالات عرضی. رزینهای مشابهی که به جای گروه $-SO_3^-H^+$ آنها گروههای $-COO^-H^+$، $-NH_3^+OH^-$ و $-N(CH_3)_3^+OH^-$ جایگزین شده‌اند، نیز مورد استفاده قرار می‌گیرند.

## ۲۵ ب - ۲. تعادلهای تبادل یونی

تعادلهای تبادل یونی را می‌توان با قانون اثر جرم مورد عمل قرار دارد. مثلاً، موقعی که یک محلول رقیق محتوی یونهای کلسیم از درون یک ستون پرشده با رزین سولفونیک اسید عبور می‌کند، تعادل زیر برقرار می‌شود:



$$Ca^{2+}\ (\text{آبی}) + 2H^+\ (\text{رزین}) \rightleftharpoons Ca^{2+}\ (\text{رزین}) + 2H^+\ (\text{آبی})$$

که برای ثابت تعادل $K$ با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$K = \frac{[Ca^{2+}\ (\text{رزین})]\,[H^+(\text{آبی})]^2}{[Ca^{2+}\ (\text{آبی})]\,[H^+(\text{رزین})]^2} \qquad (۲۵\text{-}۳)$$

مطابق معمول، عبارتهای داخل کروشه غلظتهای مولار (یا دقیقتر، فعالیتها) گونه‌ها در دو فازند. توجه داشته باشید که $[Ca^{2+}\ (\text{رزین})]$ و $[H^+(\text{رزین})]$ غلظتهای مولار دو یون در فاز جامدند. اما برخلاف اغلب جامدات، هنگامی‌که تمام مکانهای منفی روی رزین تنها به وسیله یک گونه اشغال شوند، مقدار این غلظتها از صفر تا یک ماکسیمم تغییر می‌کند.

جداسازیهای تبادل یونی معمولاً تحت شرایطی انجام می‌شوند که در آنها غلظت یک یون در هر دو فاز قابل ملاحظه است. بنابراین، در هنگام خروج یونهای کلسیم از یک محلول رقیق و تا حدی اسیدی، غلظت یون کلسیم در هر دو فاز آبی و رزینی خیلی کمتر از غلظت یون هیدروژن خواهد بود؛ یعنی

$$[Ca^{2+}\ (\text{رزین})] << [H^{+}(\text{رزین})]$$

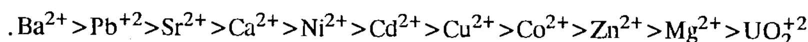
و

$$[Ca^{2+}\ (\text{آبی})] << [H^{+}(\text{آبی})]$$

در نتیجه، غلظت یون هیدروژن اساساً در هر دو فاز ثابت است. بنابر این، معادلهٔ ۲۵-۳ را می‌توان به صورت زیر نوآرایی کرد

$$\frac{[Ca^{2+}\ (\text{رزین})]}{[Ca^{2+}\ (\text{آبی})]} = K\ \frac{[H^{+}\ (\text{رزین})]^2}{[H^{+}\ (\text{آبی})]^2} = K_D \qquad (۲۵\text{-}۴)$$

که $K_D$ یک ثابت توزیع مشابهٔ با ثابت تعادل حاکم بر یک تعادل استخراج است (معادلهٔ ۲۵-۱). توجه کنید که $K_D$ در معادلهٔ ۲۵-۴ تمایل رزین را برای یونهای کلسیم نسبت به یون دیگر (در اینجا $H^+$) نشان می‌دهد. به طور کلی، در جایی که $K_D$ برای یک یون بزرگ است، فاز ساکن تمایل شدیدی به بازداری یون موجود دارد، در جایی که $K_D$ کوچک است، عکس این قضیه صادق است. گزینش یک یون مرجع مشترک (مثل $H^+$) مقایسه نسبتهای توزیع را برای یونهای مختلف روی یک نوع رزین معین ممکن می‌سازد. چنین آزمایشهایی آشکار می‌کنند که یونهای چند والانسی بسیار بیشتر از گونه‌های تک بار نگه‌داشته می‌شوند. در بین گروههای با بار یکسان، تفاوتهای موجود در بین مقادیر $K_D$ به اندازهٔ یون آبپوشیده و خواص دیگر بستگی دارد. بنابر این، برای یک رزین تبادل کاتیونی سولفودارشدهٔ نوعی، مقادیر $K_D$ برای یونهای تک‌والانسی به‌ترتیب $Ag^+ > Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+ > Na^+ > H^+ > Li^+$ کاهش می‌یابد. برای کاتیونهای دو والانسی ترتیب به صورت زیر است



$$Ba^{2+} > Pb^{+2} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Ni^{2+} > Cd^{2+} > Cu^{2+} > Co^{2+} > Zn^{2+} > Mg^{2+} > UO_2^{+2}.$$

## ۲۵ ب - ۳. کاربردها

رزینهای تبادل یونی برای حذف یونهایی که در یک تجزیه تداخل می‌کنند به‌کار می‌روند. مثلاً، آهن (III) و آلومینیم (III) و بسیاری از کاتیونهای دیگر تمایل دارند در اندازه‌گیری یون سولفات با باریم سولفات همرسوبی کنند. عبور محلولی محتوی یون سولفات از میان یک رزین تبادل کاتیونی، موجب بازداری این یونها و آزادشدن همان تعداد هم‌ارز از یونهای هیدروژن می‌شود. یونهای سولفات آزادانه از میان ستون عبور می‌کنند و می‌توان آنها را به صورت باریم‌سولفات از سیال خروجی رسوب داد.

کاربرد ارزندهٔ دیگر رزینهای تبادل یون شامل تغلیظ یونهای یک محلول خیلی رقیق است.

بنابراین، مقادیر ناچیز عناصر فلزی در حجمهای زیاد آبهای طبیعی را می‌توان روی ستون تبادل کاتیونی جمع‌آوری و متعاقباً به وسیله شستشو با حجم کمی از یک محلول اسیدی آزاد کرد؛ نتیجهٔ این عمل محلولی است که به میزان قابل توجهی غلیظتر برای تجزیه است.

کل محتوای نمک یک نمونه را می‌توان به وسیله تیتراسیون یون هیدروژن آزادشده در نتیجهٔ عبور حجمی از نمونه از درون یک تبادلگر کاتیونی اسیدی اندازه‌گیری کرد. به طور مشابه، یک محلول استاندارد هیدروکلریک اسید را می‌توان با رقیق‌کردن سیال خروجی حاصل از شستشوی یک رزین تبادل یونی با وزن معلومی از سدیم‌کلرید تا حجم معینی تهیه کرد. جایگزینی یک رزین تبادل آنیونی در شکل هیدروکسیدی آن، امکان تهیه یک محلول باز استاندارد را فراهم می‌کند.

همان‌طور که در بخش ۲۷ ب ـ ۴ نشان داده شده است، رزینهای تبادل یونی به‌ویژه برای جداسازی کروماتوگرافی گونه‌های هم یونی معدنی و هم یونی آلی مفیدند.

## ۲۵ ج . سؤالات و مسائل

*۲۵ـ۱. واکنشگر پوشاننده چیست و چگونه عمل می‌کند؟

۲۵ـ۲. تفاوت ساختاری رزینهای تبادل یونی مصنوعی اسیدی ضعیف و اسیدی قوی در چیست؟

*۲۵ـ۳. ضریب توزیع X بین $n$ـهگزان و آب ۶٫۹ است، غلظت X باقیمانده در فاز آبی را پس از استخراج ۰٫۵۰ mL از محلول ۰٫۱۵۰ M X با مقادیر زیر از $n$ـهگزان محاسبه کنید:

(الف) یک حجم ۰٫۴۰ ـ mL

(ب) دو حجم ۰٫۲۰ ـ mL

(ج) چهار حجم ۰٫۱۰ ـ mL

(د) هشت حجم ۰٫۰۵۰ ـ mL

۲۵ـ۴. ضریب توزیع Z بین $n$ـهگزان و آب ۶٫۲۵ است. درصد Z باقیمانده در ۲۵٫۰ ـ mL آب را که غلظت اولیه Z در آن ۰٫۰۶۰۰M بوده است، پس از استخراج با حجمهای زیر از $n$ـهگزان محاسبه کنید:

(الف) یک حجم ۲۵٫۰ ـ mL

(ب) دو حجم ۱۲٫۵ ـ mL

(ج) پنج حجم ۵٫۰۰ ـ mL

---

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

(د) ده حجم ۲٫۵۰ ـ mL

*۲۵ـ۵. چه حجمی از $n$ـهگزان برای کاهش غلظت X در مسئله ۲۵ـ۳ به $1.00 \times 10^{-4}$ M لازم خواهد بود، اگر ۲۵٫۰ mL از محلول ۰٫۰۵۰۰ M با حجمهای زیر از حلال استخراج شود:

(الف) حجمهای ۲۵٫۰ ـ mL

(ب) حجمهای ۱۰٫۰ ـ mL

(ج) حجمهای ۲٫۰ ـ mL

۲۵ـ۶. چه حجمی از $n$ـهگزان برای کاهش غلظت Z در مسئله ۲۵ـ۴ به $1.00 \times 10^{-5}$ M لازم خواهد بود، اگر ۴۰٫۰ mL از محلول Z ۰٫۰۲۰۰ M با حجمهای زیر از حلال استخراج شود:

(الف) حجمهای ۵۰٫۰ ـ mL از $n$ـهگزان

(ب) حجمهای ۲۵٫۰ ـ mL

(ج) حجمهای ۱۰٫۰ ـ mL

*۲۵ـ۷. حداقل ضریب توزیع لازم برای استخراج ۹۹٪ ماده حلشده از ۵۰٫۰ mL آب با مقادیر زیر از حلال چقدر خواهد بود:

(الف) دو استخراج ۲۵٫۰ ـ mL با تولوئن

(ب) پنج استخراج ۱۰٫۰ ـ mL با تولوئن

۲۵ـ۸. در صورتیکه ۳۰٫۰ mL از آب که غلظت Q در آن ۰٫۰۵۰۰ M است با چهار حجم ۱۰٫۰ mL از یک حلال آلی امتزاجناپذیر استخراج شود، حداقل ضریب توزیعی که امکان انتقال تمام بجز درصدهای زیر از ماده حلشده به لایه آلی را میسر میسازد چقدر خواهد بود:

*(الف) $1.00 \times 10^{-2}$

(ب) $1.00 \times 10^{-2}$

(ج) $1.00 \times 10^{-3}$

*۲۵ـ۹. یک محلول آبی ۰٫۱۵۰ M از اسید آلی ضعیف HA از ترکیب خالص آن تهیه و سه حجم ۵۰٫۰ ـ mL از آن به بالنهای حجمسنجی ۱۰۰ ـ mL منتقل شد. محلول ۱ با محلول $HClO_4$ ۱٫۰ M تا حجم کلی ۱۰۰ mL، محلول ۲ با محلول NaOH ۱٫۰ M و محلول ۳ با آب تا خط نشانه رقیق شدند. ۲۵٫۰ mL از هر یک از آنها با ۲۵٫۰ mL $n$ـهگزان استخراج شد. محصول استخراج از محلول ۲ اصلاً حاوی مقدار آشکارپذیری از گونهٔ محتوی A نبود و این نشان میدهد که $A^-$ در حلال آلی حل نمیشود. محصول استخراج از محلول ۱ اصلاً $ClO_4^-$ یا $HClO_4$ نداشت ولی

نسبت به HA، M ۴۵۴ ۰ر۰ بود (به‌وسیله استخراج با NaOH استاندارد و تیتراسیون معکوس با HCl ). محصول استخراج از محلول ۳ حاوی HA، M ۲۲۵ ۰ر۰ بود. با فرض اینکه HA در حلال آلی تجمع نمی‌کند و تفکیک نیز می‌شود، کمیتهای زیر را محاسبه کنید:

(الف) نسبت توزیع HA بین دو حلال را

(ب) غلظت گونه‌های HA و $A^-$ در محلول آبی ۳ پس از استخراج را

(ج) ثابت تفکیک HA در آب را

**۲۵ـ۱۰.** برای تعیین ثابت تعادل واکنش



$$I_2 + 2\,SCN^- \rightleftharpoons I(SCN)_2^- + I^-$$

mL ۰ر۲۵ محلول آبی $I_2$ M ۱۰۰ ۰ر۰ با mL ۰ر۱۰، $CHCl_3$ استخراج شد. پس از استخراج، اندازه‌گیریهای طیف نورسنجی نشان داد که غلظت $I_2$ در لایهٔ *آبی* M $۱۰^{-۴}$×۱۲ر۱ است. سپس یک محلول آلی که نسبت به $I_2$، M ۱۰۰ ۰ر۰ و نسبت به KSCN، M ۱۰۰ ۰ر۰ بود تهیه شد. پس از استخراج mL ۰ر۲۵ از این محلول با mL ۰ر۱۰ $CHCl_3$، غلظت $I_2$ در *$CHCl_3$* که به طریق طیف نورسنجی اندازه‌گیری شد M $۱۰^{-۳}$ × ۲ ۰ر۱ بود.

(الف) ضریب توزیع $I_2$ بین $CHCl_3$ و آب چقدر است؟

(ب) ثابت تشکیل $I(SCN)_2^-$ چقدر است؟

***۲۵ـ۱۱.** کل محتوای کاتیون آب طبیعی اغلب به وسیلهٔ تبادل کاتیونها با یونهای هیدروژن روی یک رزین تبادل یونی اسیدی قوی تعیین می‌شود. یک نمونه mL ـ ۰ر۲۵ از آب طبیعی تا حجم mL ۱۰۰ با آب مقطر رقیق و g ۰ر۲ رزین تبادل کاتیونی به آن اضافه شد. مخلوط پس از همزدن صاف و جامد باقیمانده روی کاغذ صافی با سه حجم mL ـ ۰ر۱۵ آب شسته شد. محلول زیر صافی و آبهای شستشو تا نقطهٔ پایانی سبز برموکرزول به mL ۱۵٫۳ محلول NaOH، M ۲۰۲ ۰ر۰ نیاز داشت.

(الف) تعداد میلی هم‌ارزهای کاتیون موجود در دقیقاً L ۱ از نمونه را محاسبه کنید. (در اینجا، وزن هم‌ارز کاتیون، وزن فرمولی آن تقسیم بر بار آن است.)

(ب) نتایج را برحسب میلی‌گرمهای $CaCO_3$ در لیتر گزارش کنید.

**۲۵ـ۱۲.** یک اسید آلی به وسیله تبلور مجدد از نمک باریم خود جدا و خالص‌سازی شد. برای تعیین وزن هم‌ارز اسید، یک نمونه g ـ۳۹۳ ۰ر۰ نمک در حجم تقریبی mL ۱۰۰ آب حل شد. محلول از درون یک رزین تبادل یونی اسیدی قوی عبور داده و سپس ستون با آب شسته شد؛ محلول شوییده و آبهای شستشو با mL ۱۸٫۱ محلول NaOH،

۱۰۰۶M ر۰ تا نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین تیتر شدند.
(الف) وزن هم‌ارز اسید آلی را محاسبه کنید.
(ب) منحنی تیتراسیون پتانسیل‌سنجی که با اعمال مشابه بر روی یک نمونه دیگر به‌دست آمد، دو نقطهٔ پایانی را آشکار ساخت، یک نقطه در ۵ = pH و نقطهٔ دیگر در ۹ = pH، وزن مولکولی اسید را محاسبه کنید.

*۲۵-۱۳. تهیهٔ دقیقاً ۲ L محلول ۱۵۰۰ M HCl ر۰ را از NaCl با خلوص استاندارد اولیه با به‌کارگیری رزین تبادل کاتیونی شرح دهید.

۲۵-۱۴. یک محلول آبی حاوی $MgCl_2$ و HCl به این ترتیب تجزیه شد که ابتدا ۰۰ mL ر۲۵ از نمونه تا نقطهٔ پایانی سبز برموکرزول با ۹۶ mL ر۱۸ محلول ۲۷۶۲ M NaOH ر۰ تیتر شد. سپس ۰۰ mL ر۱۰ از نمونه با آب‌مقطر تا حجم ۰۰ mL ر۵۰ رقیق و از یک رزین تبادل یونی اسیدی قوی عبور داده شد. محلول شوییده و آبهای شستشو، ۵۴ mL ر۳۶ محلول NaOH را برای رسیدن به همان نقطهٔ پایانی لازم داشتند. غلظتهای مولار HCl و $MgCl_2$ در نمونه را گزارش کنید.

## مراجع

1. D. D. Perrin, *Masking and Demasling Reactions*. New Tork: Wiley-Interscience, 1970.

2. G. H. Morrison, H. Freiser, and J. F. Cosgrove, in *Handbook of Analytical Chemistry,* L. Meites, Ed., p. **10**-5. New Yok: McGraw-Hill, 1963.

# ۲۶

# مقدمه‌ای بر روشهای کروماتوگرافی

کروماتوگرافی یک روش تجزیه‌ای است که به طور وسیعی برای جداسازی، شناسایی و اندازه‌گیری ترکیبات شیمیایی در مخلوطهای پیچیده مورد استفاده قرار می‌گیرد. هیچ روش جداسازی دیگری به اندازه کروماتوگرافی توانمند نیست و کاربردپذیری عمومی آن را ندارد [۱].

---

**کروماتوگرافی به‌وسیله گیاه‌شناس روسی به‌نام میکاییل‌تسوت در اوایل قرن اخیر اختراع شد. او محلولهای حاوی رنگدانه‌های گیاهی مانند کلروفیلها و زانتوفیلها را از داخل ستون شیشه‌ای پرشده با ذرات ریز کلسیم کربنات عبور داد. گونه‌های جداشده به‌صورت نوارهای رنگی در ستون ظاهر شدند که نام روش براساس آن گرفته شده است (یونانی: *کروما* یعنی «رنگ» و *گرافین* یعنی «نوشتن نام»).**

**کروماتوگرافی روشی است که در آن اجزای سازندهٔ یک مخلوط براساس سرعتهایی که در آنها این اجزا توسط یک فاز متحرک گازی یا مایع از درون یک فاز ساکن حمل می‌گردند، جدا می‌شوند.**

**کروماتوگرافی مسطح و ستونی براساس تعادلات یکسانی استوارند.**

---

## ۲۶ الف . توصیف عمومی کروماتوگرافی

توصیف واژهٔ *کروماتوگرافی* به علت کاربرد آن برای سیستمها و تکنیکهای متنوع مشکل است. به هرحال، وجه مشترک کلیهٔ روشهای کروماتوگرافی داشتن یک *فاز ساکن* و یک *فاز متحرک* است. اجزای سازندهٔ یک مخلوط از داخل یک فاز ساکن به وسیله جریان یک فاز متحرک گاز یا مایع عبور می‌کنند و جداسازی براساس تفاوت در سرعت مهاجرت اجزای سازنده انجام می‌شود.

## ۲۶ الف ـ ۱. طبقه‌بندی روشهای کروماتوگرافی

روشهای کروماتوگرافی بر دو نوع‌اند. در *کروماتوگرافی ستونی*، فاز ساکن در داخل یک لوله باریک نگه‌داشته می‌شود و فاز متحرّک تحت فشار یا گرانی از داخل لوله عبور می‌کند. در *کروماتوگرافی مسطح*، فاز ساکن روی یک صفحهٔ مسطح یا در خلل و فرج کاغذی نگه‌داشته می‌شود. در اینجا فاز متحرک توسط اثر مویینه‌ای یا تحت تأثیر گرانی از درون فاز ساکن حرکت می‌کند. در اینجا فقط کروماتوگرافی ستونی را مورد بحث قرار می‌دهیم.

همان‌طور که در ستون اول جدول ۲۶ـ۱ آورده شده است، روشهای کروماتوگرافی براساس ماهیت فاز متحرک به سه دسته تقسیم می‌شوند. سه نوع فاز متحرک عبارت‌اند از مایعات، گازها و سیالات فوق بحرانی. ستون دوم جدول نشان می‌دهد که پنج نوع کروماتوگرافی مایعی و سه نوع کروماتوگرافی گازی وجود دارد که تفاوت آنها در ماهیت فاز ساکن و نوع تعادلات بین فازهاست.

---

**کروماتوگرافی مایع را می‌توان در ستون یا روی سطوح مسطح انجام داد، در حالی‌که کروماتوگرافی گازی به روشهای ستونی محدود می‌شود.**

---

## ۲۶ الف ـ ۲. کروماتوگرافی شویشی

جداسازی دو ترکیب A و B در یک ستون به وسیله *کروماتوگرافی شویشی* در شکل ۲۶ـ۱ نشان داده شده است. شویش شامل شستن یک نمونه از داخل ستون با افزایشهای حلال تازه است. یک قسمت تک از نمونه که در فاز متحرک حل شده است، در سر ستون وارد می‌شود (زمان $t_0$ در شکل ۲۶ـ۱) و اجزای سازندهٔ A و B خود را بین دوفاز توزیع می‌کنند. واردکردن فاز متحرک اضافی (شوینده) به ستون، کسر حل‌شده نمونه را به پایین ستون می‌راند که در آنجا تقسیم بیشتری بین فاز متحرک و قسمت جدیدی از فاز ساکن (در زمان $t_1$) انجام می‌شود. توزیع نمونه بین حلال جدید و فاز ساکن به طور همزمان در مکان اولیهٔ نمونه نیز اتفاق می‌افتد.

افزایش بیشتر حلال، مولکولهای جسم حل‌شده را در یک سری پیوستهٔ انتقال بین دو فاز به پایین ستون حمل می‌کند. از آنجا که حرکت جسم حل‌شده تنها می‌تواند در فاز متحرک انجام شود، سرعت متوسطی که در آن یک جسم حل‌شده مهاجرت می‌کند *به کسری از زمان که نمونه در آن فاز سپری می‌کند بستگی دارد*. این کسر برای حل‌شده‌هایی که به‌شدت توسط فاز ساکن نگه‌داشته می‌شوند (مثلاً جزء سازندهٔ B در شکل ۲۶ـ۱) کوچک و برای حل‌شده‌هایی که در فاز متحرک بیشتر بمانند (جزء سازندهٔ A) بزرگ است. اصولاً، جداشدن ترکیبات یک مخلوط به صورت *نوارها*، یا مناطق مجزا در طول ستون نتیجه اختلاف در سرعت مهاجرت آنهاست (شکل ۲۶ـ۲). سپس منزوی‌کردن گونه‌های جداشده با افزایش مقداری کافی از فاز متحرک و از

درون ستون انجام می‌شود که باعث می‌گردد تا نوارهای مجزا از انتهای ستون خارج شوند (از ستون شوییده شوند)؛ محصولات شوییده را می‌توان جمع‌آوری کرد. (زمان $t_۳$ و $t_۴$ در شکل ۲۶ـ۱).

**شویش فرایندی است که در آن اجسام حل‌شده با حرکت یک فاز متحرک از درون فاز ساکن شسته می‌شوند.**

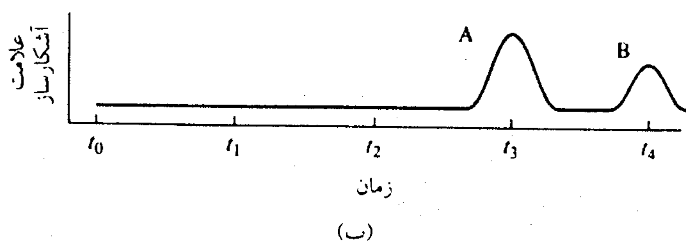
**شوینده حلالی است که برای حمل اجزای سازندهٔ یک مخلوط از درون یک فاز ساکن به‌کار می‌رود.**

**جدول ۲۶ـ۱ طبقه‌بندی روشهای کروماتوگرافی ستونی**

| طبقه‌بندی عمدی | روش ویژه | فاز ساکن | نوع تعادل |
|---|---|---|---|
| کروماتوگرافی مایع (LC) (فاز متحرک: مایع) | مایع ـ مایع یا تقسیمی | مایع جذب سطحی‌شده روی یک جامد | تقسیم بین دو مایع امتزاج‌ناپذیر |
| | فاز مایع پیوندشده | گونه‌های آلی پیوندشده به سطح یک جامد | تقسیم بین مایع و سطح پیوندشده |
| | مایع ـ جامد یا جذب سطحی | جامد | جذب سطحی |
| | تبادل یون | رزین تبادل یونی | تبادل یون |
| | اندازه طردی | مایع درون شبکهٔ یک جامد بسپار | غربالی / تقسیمی |
| کروماتوگرافی گازی (GC) (فاز متحرک: گاز) | گاز ـ مایع | مایع جذب سطحی‌شده روی جامد | تقسیم بین گاز و مایع |
| | گاز ـ فاز پیوندشده | گونه‌های آلی پیوندشده به سطح یک جامد | تقسیم بین گاز و سطح پیوندشده |
| | گاز ـ جامد | جامد | جذب سطحی |
| کروماتوگرافی سیال فوق‌بحرانی (SFC) (فاز متحرک: سیال فوق‌بحرانی) | | گونه‌های آلی پیوندشده به یک سطح جامد | تقسیم بین‌سیال فوق‌بحرانی و سطح پیوندشده |

نمونه
فاز متحرک
A + B
B
A
ستون پرشده
B
A
B
A
B
آشکارساز
$t_0$ $t_1$ $t_2$ $t_3$ $t_4$

(الف)

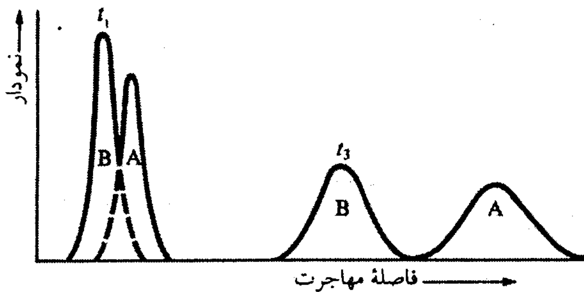



(ب)

**شکل ۲۶ـ۱.** (الف) نمودار جداسازی مخلوطی از اجزای سازندهٔ A و B با کروماتوگرافی شویشی ستونی؛ (ب) خروجی علامت آشکارسازی در مراحل مختلف شویش نشان داده شده در (الف)

## کروماتوگرام

اگر آشکارسازی که به غلظت جسم حل‌شده جواب می‌دهد، در انتهای ستون قرار گیرد، و علامت آن به عنوان تابعی از زمان (یا حجم فاز متحرک افزوده‌شده) رسم گردد، یک سری پیکهای متقارن مانند آنچه که در قسمت پایینی شکل ۲۶ـ۱ نشان داده شده است، به دست می‌آید. چنین




**شکل ۲۶ـ۲.** نیمرخ غلظت نوارهای اجسام حل‌شدهٔ A و B در دو زمان متفاوت مهاجرت آنها به پایین ستون در شکل ۲۶ـ۱. زمانهای $t_1$ و $t_3$ در شکل ۲۶ـ۱ نشان داده شده است.

نموداری که *کروماتوگرام* نامیده می‌شود؛ برای تجزیه هم کیفی و هم کمّی مفید است. موقعیت پیکها روی محور زمان را می‌توان برای شناسایی اجزای سازندهٔ نمونه به‌کار برد؛ سطح زیر پیکها معیاری کمّی از مقدار هر گونه در اختیار می‌گذارد.

---

**کروماتوگرام یک نمودار از تابعی از غلظت جسم حل‌شده در مقابل زمان شویش یا حجم شویش است.**

---

## آثار سرعت مهاجرت نسبی و تعویض نوار در تفکیک

نیمرخ غلظت برای نوارهای حاوی جسم حل‌شدهٔ A و B در ستون شکل ۲۶ـ۱ در زمان $t_1$ و در زمان بعدی $t_3$ در شکل ۲۶ـ۲ نشان داده شده است.[1] از آنجا که B در مقایسه با A با شدت بیشتری توسط فاز ساکن نگه‌داشته می‌شود، و B طی مهاجرت عقب می‌افتد، واضح است که هر چه دو جزء به انتهای ستون حرکت کنند، فاصله بین آنها افزایش می‌یابد. ولی، همزمان تعویض هر دو نوار صورت می‌گیرد که به کاهش کارایی ستون به عنوان یک وسیله جداکننده منجر می‌شود. با اینکه تعریض نوار اجتناب‌ناپذیر است، ولی معمولاً انتخاب شرایط می‌تواند طوری باشد که پهن‌شدگی نوارها خیلی آهسته‌تر از جداشدن آنها صورت گیرد. لذا به طوری‌که در شکل ۲۶ـ۲ نشان داده شده است، در صورتی‌که ستون به اندازه کافی طویل باشد، جداسازی تمیز گونه‌ها عملی است.

---

۱. توجه کنید که موقعیت نسبی نوارها برای A و B در نیمرخ غلظت در شکل ۲۶ـ۲، برعکس موقعیت آنها در قسمت پایین شکل ۲۶ـ۱ است. علت تفاوت این است که در شکل ۲۶ـ۲ محور xها برحسب مسافت طی‌شده در طول ستون ولی در شکل ۲۶ـ۱ برحسب زمان است. بنابراین، در شکل ۲۶ـ۱ *جلوی* پیک در سمت چپ و *دنبالهٔ* پیک در سمت راست قرار می‌گیرد؛ در شکل ۲۶ـ۲ عکس این حالت صادق است.

چند متغیر فیزیکی و شیمیایی بر سرعت جداسازی نوارها و تعریض نوارها تأثیر می‌گذارند. در نتیجه، بهبود در جداسازی اغلب می‌تواند با کنترل عواملی که (۱) سرعت جداسازی نوار را افزایش می‌دهند، یا (۲) سرعت پهن‌شدگی نوار راکاهش می‌دهند، به دست آید. این عوامل در شکل ۲۶-۳ نشان داده شده است.

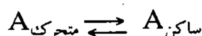
متغیرهای مؤثر بر سرعتهای نسبی که در آنها اجسام حل‌شده از درون یک فاز ساکن مهاجرت می‌کنند در بخش بعدی تشریح می‌شود. به‌دنبال این بحث، عواملی را که تا حدی نقشی از تعریض منطقه دارند، درنظر می‌گیریم.

# ۲۶ ب . سرعت مهاجرت حل‌شده‌ها

کارایی یک ستون کروماتوگرافی در جداسازی دو حل‌شده، تا حدّی به سرعتهای نسبی که در آنها دو گونه شوییده می‌شوند، بستگی دارد. این سرعتها به نوبت خود با نسبت تقسیم حل‌شده‌ها بین دو فاز تعیین می‌شوند.

## ۲۶ ب ـ ۱. نسبت تقسیم در کروماتوگرافی

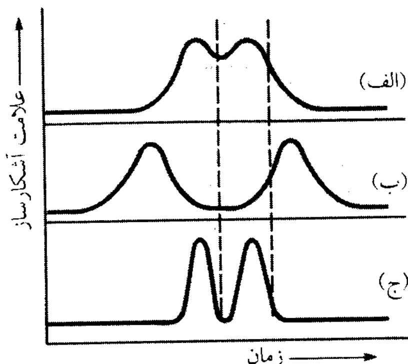
کلیه جداسازیهای کروماتوگرافی براساس تفاوت در میزان تقسیم حل‌شده‌ها بین فاز متحرک و ساکن استوارند. برای گونه حل‌شدهٔ A، تعادل بین دو فاز به صورت معادله زیر است



$$A_{\text{متحرک}} \rightleftharpoons A_{\text{ساکن}}$$

ثابت تعادل $K$ برای این واکنش، نسبت تقسیم یا ضریب تقسیم نام دارد و به صورت زیر تعریف می‌شود

$$K = \frac{c_S}{c_M} \qquad (۲۶-۱)$$




**شکل ۲۶-۳.** کروماتوگرافی دو جزئی که دو روش را برای بهبود جداسازی نشان می‌دهند: (الف) کروماتوگرام اولیه با پیکهای همپوشانی؛ بهبود در جداسازی با یکی از عوامل زیر صورت می‌گیرد: (ب) افزایش در جداسازی نوار؛ و (ج) کاهش در پهنای نوار

که در آن $c_s$ و $c_M$ به ترتیب غلظت تجزیه‌ای یک حل‌شده در فاز ساکن و متحرک است. نسبت تقسیم در گسترهٔ وسیعی از غلظت حل‌شده ثابت است؛ یعنی $c_s$ مستقیماً متناسب با $c_M$ است.

## ۲٦ ب ـ ۲. زمان بازداری

یک کروماتوگرام سادهٔ متشکل از دقیقاً دو پیک در شکل ۲۶ـ۴ نشان داده شده است. پیک کوچک سمت چپ مربوط به گونه‌ای است که در فاز ساکن نگه‌داشته نمی‌شود. زمان $t_M$ بعد از تزریق نمونه تا ظهور این پیک، گاهی *زمان مرده* نامیده می‌شود. زمان مرده، معیاری از سرعت متوسط مهاجرت فاز متحرک در اختیار می‌گذارد و پارامتر مهمی در شناسایی پیک آنالیتهاست. اغلب نمونه یا فاز متحرک حاوی گونه‌ای خواهند بود که نگه‌داشته نمی‌شود.چنانچه حاوی آن نباشند، می‌توان چنین گونه‌ای را به منظور کمک به شناسایی پیکها، اضافه کرد. پیک بزرگتر در سمت راست شکل ۲۶ـ۴ مربوط به یک آنالیت است. زمان لازم برای رسیدن این پیک به آشکارساز بعد از تزریق نمونه، *زمان بازداری* نامیده و با نماد $t_R$، نشان داده می‌شود.

---

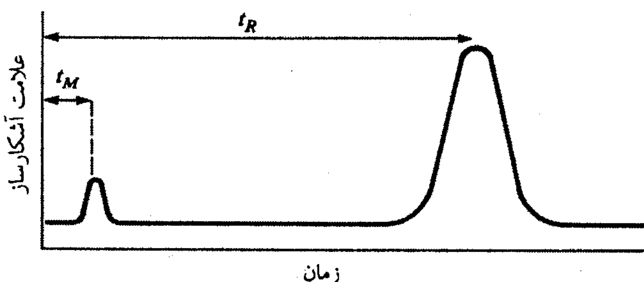
**زمان بازداری، $t_R$، زمان بین تزریق نمونه و ظهور به یک حل‌شده در آشکارساز یک ستون کروماتوگرافی است.**

**زمان مرده، $t_M$، زمانی است که یک گونهٔ نگه‌داشته نشده از درون یک ستون عبور می‌کند.**

---

سرعت خطی متوسط مهاجرت حل‌شده، $\bar{v}$ با رابطهٔ زیر داده شده است

$$\bar{v} = \frac{L}{t_R} \qquad (۲ـ۲۶)$$




**شکل ۲۶ـ۴.** کروماتوگرام نوعی یک مخلوط دو جزئی. پیک کوچک سمت چپ مربوط به حل‌شده‌ای است که در ستون نگه‌داشته نمی‌شود و لذا بلافاصله بعد از آغاز شویش به آشکارساز می‌رسد. بنابراین، زمان بارداری آن، $t_M$، تقریباً مساوی زمان لازم برای عبور یک مولکول فاز متحرک از ستون است.

که در آن $L$ طول ستون پرشده است. سرعت خطی متوسط مولکولهای فاز متحرک، $u$، به صورت زیر است

$$u = \frac{L}{t_M} \qquad (۲۶\text{-}۳)$$

## ۲۶ ب ـ ۳. رابطهٔ بین سرعت مهاجرت و نسبت توزیع

برای ارتباط دادن سرعت مهاجرت یک حل‌شده به نسبت تقسیم آن، سرعت را به صورت کسری از سرعت فاز متحرک بیان می‌کنیم:

$$\bar{v} = u \times \text{کسری از زمان که حل شده در فاز متحرک است}$$

ولی، این کسر برابر با تعداد متوسط مولهای حل‌شده در فاز متحرک در هر زمان تقسیم بر تعداد کل مولهای حل‌شده در ستون است:

$$\bar{v} = u \times \frac{\text{مولهای حل‌شده در فاز متحرک}}{\text{کل مولهای حل‌شده}}$$

تعداد کل مولهای حل‌شده در فاز متحرک برابر با حاصلضرب غلظت مولار، $c_M$، حل‌شده در فاز متحرک و حجم آن، $V_M$، است. به همین‌نحو، تعداد مولهای حل‌شده در فاز ساکن نیز برابر با حاصلضرب غلظت حل‌شده در فاز ساکن، $c_s$، و حجم آن، $V_s$، است. بنابراین،

$$\bar{v} = u \times \frac{c_M V_M}{c_M V_M + c_S V_S} = u \times \frac{۱}{۱ + c_S V_S / c_M V_M}$$

از جایگزینی معادلهٔ ۲۶ـ۱ در این معادله، رابطه‌ای برای سرعت مهاجرت حل‌شده به صورت تابعی از ضریب تقسیم آن و همچنین به صورت تابعی از حجم / فازهای ساکن و متحرک به دست می‌آید:

$$\bar{v} = u \times \frac{۱}{۱ + K V_S / V_M} \qquad (۲۶\text{-}۴)$$

دو حجم را می‌توان از روشی که با آن ستون تهیه شده است برآورد کرد.

## ۲۶ ب ـ ۴. ضریب ظرفیت

ضریب ظرفیت پارامتر تجربی مهمی است که به طور گسترده‌ای برای تشریح سرعت مهاجرت

حل‌شده‌ها در داخل ستون به‌کار می‌رود. ضریب ظرفیت $k'_A$، برای حل‌شدهٔ A، به صورت زیر تعریف می‌شود

$$k'_A = \frac{K_A V_S}{V_M} \qquad (۲۶\text{-}۵)$$

که در آن $K_A$ نسبت تقسیم برای گونهٔ A است. از جایگزینی معادله ۲۶ـ۵ در معادله ۲۶ـ۴، رابطهٔ زیر به دست می‌آید

$$\bar{v} = u \times \frac{1}{1 + k_A} \qquad (۲۶\text{-}۶)$$

برای نشان‌دادن محاسبه $K_A$ از یک کروماتوگرام، در معادلهٔ ۲۶ـ۲ و ۲۶ـ۳ را در معادلهٔ ۲۶ـ۶ جایگزین می‌کنیم:

$$\frac{L}{t_R} = \frac{L}{t_M} \times \frac{1}{1 + k'_A} \qquad (۲۶\text{-}۷)$$

این معادله به صورت زیر نوآرایی می‌شود،



میکاییل تسوت (۱۹۱۹ـ۱۸۷۲)، گیاه‌شناس روسی کاشف اصول اساسی کروماتوگرافی ستونی. او رنگدانه‌های گیاهی را با شویش مخلوطی از رنگدانه‌ها از داخل یک ستون حاوی کلسیم کربنات جدا کرد. رنگدانه‌های مختلف به صورت نوارهای رنگی جدا شدند و نام کروماتوگرافی ناشی از آن است.

$$k'_{\mathrm{A}} = \frac{t_R - t_M}{t_M} \qquad (۸\text{-}۲۶)$$

به طوری که در شکل ۲۶-۴ آمده است، $t_R$ و $t_M$ به‌آسانی از کروماتوگرام به دست می‌آیند. زمانی‌که ضریب ظرفیت برای یک حل‌شده خیلی کمتر از یک باشد، سرعت شویش نمونه به‌قدری سریع است که تعیین دقیق زمان بازداری مشکل است. چنانچه ضریب ظرفیت بیشتر از ۲۰ یا ۳۰ باشد، زمان شویش بسیار طولانی است. به طور ایده‌آل، بهتر است جداسازی نمونه در شرایطی انجام پذیرد که حل‌شده‌های موجود در یک مخلوط ضریب ظرفیت بین ۱ و ۵ داشته باشند.

---

**به طور ایده‌آل ضریب ظرفیت آنالیتها در یک نمونه بین ۱ و ۵ است.**

---

ضریب ظرفیت در کروماتوگرافی گازی را می‌توان با تغییردادن دما و مواد پرکنندهٔ ستون تغییر داد. در کروماتوگرافی مایع، ضرایب ظرفیت را اغلب می‌توان با تغییردادن ترکیب فاز متحرک و فاز ساکن دستکاری کرد تا جداسازیهای بهتری به دست آید.

## ۲۶ ب ـ ۵. سرعت مهاجرت نسبی: ضریب گزینش‌پذیری

ضریب گزینش‌پذیری یک ستون برای دو ترکیب A و B به صورت زیر تعریف می‌شود

$$\alpha = \frac{K_{\mathrm{B}}}{K_{\mathrm{A}}} \qquad (۹\text{-}۲۶)$$

که در آن $K_{\mathrm{B}}$ نسبت تقسیم برای گونهٔ B است که شدیدتر نگه‌داشته می‌شود و $K_A$ ثابت برای ترکیب A است که ضعیفتر نگه‌داشته می‌شود یا سریعتر شوییده می‌شود. طبق این تعریف، $\alpha$ همیشه بزرگتر *از واحد است*.

---

**ضریب گزینش‌پذیری دو آنالیت در یک ستون معیاری از قدرت جداسازی آن ستون برای آن دو ترکیب است.**

---

جایگزینی معادله ۲۶-۵ و معادلهٔ مشابه آن برای حل‌شدهٔ B در معادله ۲۶-۹، بعد از نوآرایی رابطه‌ای بین ضریب گزینش‌پذیری دو حل‌شده و ضرایب ظرفیت آنها در اختیار می‌گذارد:

$$\alpha = \frac{K'_{\mathrm{B}}}{K'_{\mathrm{A}}} \qquad (۱۰\text{-}۲۶)$$

$k'_B$ و $k'_A$ به ترتیب ضریب ظرفیت برای B و A است. از جایگزینی معادله ۲۶ـ۸ برای دو حل‌شده در معادلهٔ ۲۶ـ۱۰، رابطه‌ای به دست می‌آید که تعیین $\alpha$ را از کروماتوگرام تجربی ممکن می‌سازد:

$$\boxed{\alpha = \frac{(t_R)_B - t_M}{(t_R)_A - t_M}} \qquad (۲۶\text{ـ}۱۱)$$

در بخش ۲۶ د ـ ۱ چگونگی استفاده از ضریب گزینش‌پذیری برای محاسبهٔ قدرت تفکیک ستون نشان داده شده است.

# ۲۶ ج. بازدهی ستونهای کروماتوگرافی

بازدهی ستون کروماتوگرافی به مقدار تعریض نوار که ضمن عبور ترکیب از داخل ستون اتفاق می‌افتد اشاره دارد. قبل از تعریف بازدهی ستون به صورت کمّیتر، لازم است دلایلی را که باعث می‌شوند تا نوارها ضمن حرکت به پایین ستون پهنتر شوند، بررسی کنیم.

## ۲۶ ج ـ ۱. نظریهٔ سرعت کروماتوگرافی

نظریهٔ سرعت کروماتوگرافی، شکل و پهنای پیکهای شوییده را به صورت کمّی براساس مکانیسم گام تصادفی برای مهاجرت مولکولها از داخل ستون تشریح می‌کند. توصیف جزئیات نظریهٔ سرعت خارج از محدوده این کتاب است [۳]. به هرحال می‌توان تصویری کیفی از علل پهن‌شدگی نوارها و متغیرهایی که باعث بهبود بازدهی ستون می‌شوند ارائه کرد.

اگر کروماتوگرامهای این فصل و فصل بعدی را بررسی کنید، خواهید دید که پیکهای شویش خیلی شبیه منحنی گوسی یا منحنی خطای نرمال است که در فصل ۴ و ۵ به آن اشاره شد. همان‌طور که در قسمت ۴ ب نشان داده شد، منحنهای خطای نرمال را می‌توان با این فرض که عدم قطعیت مربوط به هر اندازه‌گیری برای با مجموع تعداد بسیار بیشتری از عدم قطعیتهای کوچک، منفرد غیرقابل آشکارساز و تصادفی است، که علامت هر یک از آنها می‌تواند مثبت یا منفی باشد، توجیه کرد. به همین طریق، شکل گوسی کروماتوگرام نوعی را می‌توان به ترکیب افزایشی حرکات تصادفی هزارها مولکول سازنده همچنان که به پایین ستون حرکت می‌کند، نسبت داد.

---

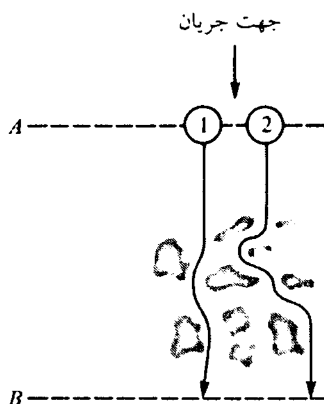
**بعضی از پیکهای کروماتوگرافی غیرایده‌آل‌اند و دم و جبهه دارند. برای حالت اول، دم پیک که در سمت راست کروماتوگرام ظاهر می‌شود، حالت کشیدگی دارد، در حالی‌که جبهه تیز است. در مورد جبهه، عکس این حالت است. یک دلیل معمول برای دم و جبهه‌داشتن ضریب توزیع ناخطی است. چنانچه مقدار نمونه واردشده به داخل ستون نیز خیلی زیاد باشد، جبهه ظاهر می‌شود. واپیچشهای از این نوع نامطلوب‌اند، زیرا به جداسازیهای ضعیفتر و زمانهای شویش با تکرارپذیری کمتر منجر می‌شوند. در بحث خود فرض می‌کنیم که دم و جبهه به حداقل می‌رسند.**

جهت درک مطلب می‌توان یک مولکول منفرد حل‌شده را درنظر گرفت که طی شویش از داخل ستون ممکن است هزاران مرتبه بین فاز ساکن و متحرک منتقل شود. زمان توقف در هر فاز بسیار نامنظم است. انتقال از یک فاز به فاز دیگر به انرژی نیاز دارد و مولکول این انرژی را باید از محیط خود به دست آورد. بنابراین، زمان توقف برای بعضی از مولکولها در یک فاز ممکن است بسیار کم و برای بعضی دیگر ممکن است نسبتاً زیاد باشد. به خاطر داشته باشید که حرکت به سمت انتهای ستون تنها موقعی اتفاق می‌افتد که *مولکول در داخل فاز متحرک قرار دارد*. در نتیجه، بعضی ذرات معین به دلیل واردشدن تصادفی در فاز متحرک در طولی از زمان سریعتر حرکت می‌کنند، در حالی‌که سایر مولکولها به دلیل اینکه مدتی بیش از حد متوسط به فاز ساکن ملحق بوده‌اند عقب می‌افتند. نتیجه این فرایندهای فردی تصادفی، توزیع متقارن سرعت مولکولهای مختلف حول مقدار میانگین است که رفتار متوسط مولکول آنالیت را نشان می‌دهد.

نفوذ نیز می‌تواند باعث تعریض نوار شود. همان‌طور که در قسمت ۱۹ الف ـ ۲ ذکر شد، مولکولها تمایل دارند تا از قسمت غلیظ محلول به قسمت رقیقتر نفوذ کنند؛ سرعت نفوذ متناسب با اختلاف غلظت است. در مرکز نوار کروماتوگرافی غلظت گونه زیاد است، در حالی‌که در دو لبه آن غلظت به سمت صفر میل می‌کند. بنابراین، مولکولها تمایل دارند تا به هر یک از دو لبه مهاجرت و در نتیجه نوار را پهن کنند. توجه کنید که نصف نفوذ در جهت جریان و نصف دیگر در خلاف جریان است.

عامل دیگر تعریض نوار که در شکل ۲۶ـ۵ نشان داده شده است مربوط به حرکت مولکولهای مختلف از داخل مسیرهای مختلف ضمن عبور از داخل ستون است. بنابراین، زمان رسیدن آنها به آشکارساز متفاوت است و در نتیجه نوارها پهنتر می‌شوند.

پهنای یک نوار با حرکت آن به پایین ستون، به علت اینکه زمان بیشتری برای پخش به وسیله مکانیسمهای ذکرشده وجود دارد، بیشتر می‌شود. لذا پهنای منطقه با زمان توقف آن در ستون نسبت مستقیم و با سرعت فاز متحرک نسبت معکوس دارد.




**شکل ۲۶ـ۵.** مسیرهای نوعی دو مولکول طی شویش. توجه کنید که مسافت طی‌شده توسط مولکول ۲ بیشتر از مسافت طی‌شده توسط مولکول ۱ است. بنابراین مولکول ۲ بعد از مولکول ۱ به $B$ خواهد رسید.

## ۲۶ ج - ۲. توصیف کمّی بازدهی ستون

دو جملهٔ مرتبط به هم به عنوان معیارهای کمّی بازدهی ستونهای کروماتوگرافی به طور گسترده‌ای به‌کار برده می‌شوند: (۱) *ارتفاع بشقابک* $H$ (۲) *تعداد بشقابهای نظری* $N$. این دو به وسیله معادله زیر به هم مربوطاند.

$$N = L/H \qquad (۱۲\text{-}۲۶)$$

که $L$ طول (معمولاً برحسب سانتیمتر) ستون پر است. در نکتهٔ ۲۶-۱ شرح می‌دهیم که چگونه این معیارهای بازدهی ستون نامهای خود را کسب کرده‌اند.

بازدهی ستون با افزایش تعداد بشقابکهای نظری و کاهش ارتفاع بشقابکها، بیشتر می‌شود. بازدهی ستونها بسته به نوع آنها و نوع فاز متحرک و فاز ساکن موجود در آنها بسیار متفاوت است. تعداد بشقابکها به عنوان معیاری از بازدهی ستون می‌تواند از چند صد تا چند صدهزار تغییر کند؛ ارتفاع بشقابکها از چند دهم تا یک هزارم سانتیمتر یا کمتر غیرعادی نیست.

---

**ارتفاع بشقابک $H$ همچنین به عنوان هم‌ارز ارتفاع یک بشقابک نظری (HETP) شناخته شده است.**

**بازدهی ستون هنگامی زیاد است که $H$ کوچک و $N$ زیاد باشد.**

---

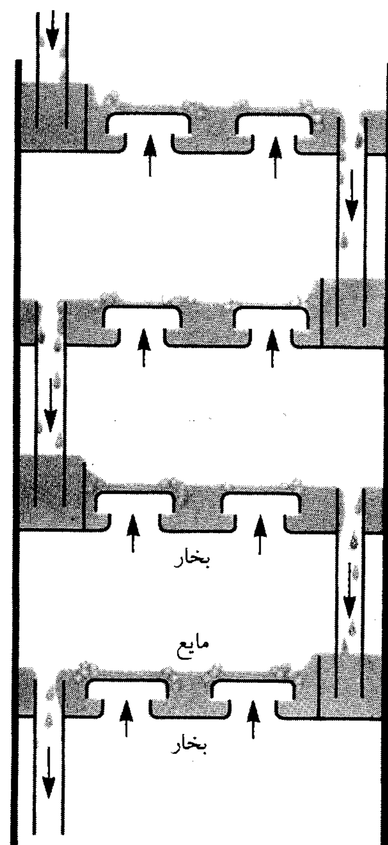
**نکتهٔ ۲۶-۱**

**منبع اصطلاحات بشقابک و ارتفاع بشقابک چیست؟**

در سال ۱۹۵۲ جایزه نوبل در شیمی به دو انگلیسی، مارتین و سینج[1] برای کارشان در توسعه کروماتوگرافی جدید داده شد. آنها در مطالعات نظری خود الگویی راکه ابتدا در اوایل ۱۹۲۰ جهت توصیف جداسازیها در ستونهای تقطیر جزء‌به‌جزء توسعه یافته بود، مورد استفاده قرار دادند. ستونهای جزء‌به‌جزءکننده‌ای که ابتدا در صنعت نفت برای جداکردن ترکیبات هیدروکربنی خیلی نزدیک به هم به‌کار برده شدند، متشکل از تعداد زیادی از بشقابکهای حبب کلاهکی متصل به هم بودند (شکل ۲۶-الف) که در آنها تعادلات بخار-مایع هنگامی‌که ستون در شرایط بازروانی عمل می‌کرد، برقرار می‌شد.

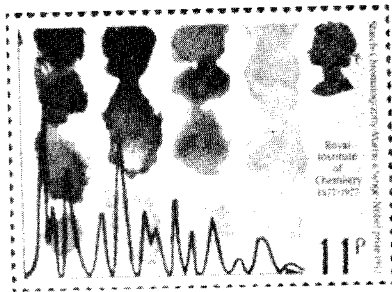
مارتین و سینج ستون کروماتوگرافی را به صورت یک سری از بشقابکهای حباب کلاهکی متصل به هم درنظر گرفتند که در آنها همیشه شرایط تعادل برقرار است. این الگوی بشقابی می‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی شکل گوسی پیکهای کروماتوگرافی و

1. A. J. P. Martin and R. L. M. Synge




**شکل ۲۶ـالف.** بشقابکها در ستون جزءبه‌جزءکننده

همچنین عواملی راکه بر اختلاف در سرعت مهاجرت حل‌شده‌ها تأثیر می‌گذارند توجیه کند. این الگوی بشقابی به علت فرض اساسی آن‌که شرایط تعادلی را در طول ستون طی شویش برقرار می‌داند، به طور کامل قادر به توجیه تعریض منطقه نیست. این فرض به هیچ وجه نمی‌تواند در حالت دینامیکی که در ستونهای کروماتوگرافی موجود است، حالتی‌که فازها با چنان سرعتی بر روی هم می‌لغزند که زمان کافی برای برقراری تعادل وجود ندارد، معتبر باشد.



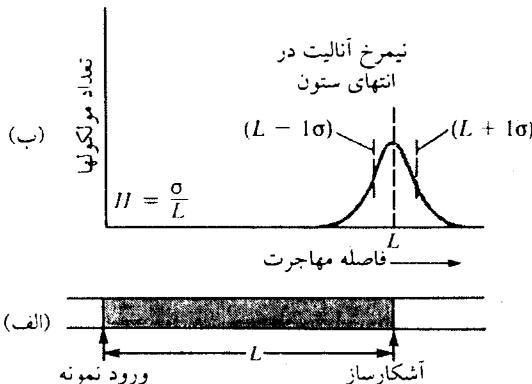

تمبر مربوط به بزرگداشت زیست شیمیدانان مارتین (متولد ۱۹۱۰) و سینج (متولد ۱۹۱۴)، برندگان جایزه نوبل ۱۹۵۲ در شیمی برای توسعهٔ کروماتوگرافی جدید.

## تعریف ارتفاع بشقابک، $H$

در بخش ۴ ج ـ ۲ اشاره کردیم که پهنای منحنی گوسی به وسیله انحراف استاندارد $\sigma$ و واریانس، $\sigma^2$ توصیف می‌شود. از آنجا که نوارهای کروماتوگرافی گوسی‌اند و بازدهی ستون به‌وسیله پهنای پیکهای کروماتوگرافی منعکس می‌شود، واریانس به ازای واحد طول ستون به عنوان معیاری از بازدهی ستون به‌کار برده می‌شود. یعنی، بازدهی ستون $H$ به صورت زیر تعریف می‌شود.

$$H = \frac{\sigma^2}{L} \qquad (۱۳\text{-}۲۶)$$

این تعریف بازدهی ستون در شکل ۲۶ـ۶ الف نشان داده شده است که مربوط به ستون پرشده‌ای با طول $L$ سانتیمتر است. در بالای این نمودار یک منحنی است که توزیع مولکولها را در امتداد



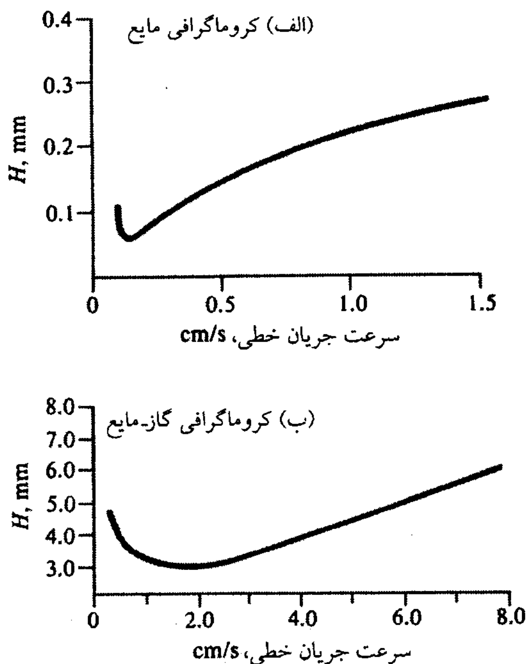

**شکل ۲۶ـ۶.** تعریف ارتفاع بشقابک $H = \sigma^2/L$

جرم ضمن مهاجرت حل‌شده به پایین ستون روی می‌دهند. بعضی از متغیرها که بر این سرعتها تأثیر می‌گذارند کنترل‌پذیرند و می‌توانند مبنایی برای بهبود جداسازی باشند.

## اثر سرعت جریان فاز متحرک

اندازهٔ تعریض نوار به مدت زمان تماس فاز متحرک با فاز ساکن بستگی دارد. بنابراین، به طوری که در شکل ۲۶ـ۸ آمده است، بازدهی ستون به سرعت جریان فاز متحرک بستگی دارد. توجه کنید که برای هم کروماتوگرافی مایع ـ مایع و هم گاز ـ مایع، مینیمم ارتفاع بشقابک (یا ماکسیمم بازدهی) تقریباً در سرعتهای جریان پایین اتفاق می‌افتد. ماکسیمم بازدهی برای کروماتوگرافی مایع در سرعت جریانی به‌مراتب کمتر از سرعت برای کروماتوگرافی گازی حاصل می‌شود. در واقع، مینیممهای برای کروماتوگرافی مایع اغلب به‌قدری پایین‌اند که در شرایط کاری معمولی مشاهده نمی‌شوند.

به طور کلی، کروماتوگرامهای مایع در سرعتهای جریان پایین‌تر از کروماتوگرامهای گازی به دست می‌آیند. معذالک، به طوری که در شکل ۲۶ـ۸ نشان داده شده است، ارتفاع بشقابکها برای ستونهای کروماتوگرافی مایع ۱۰ مرتبه یا بیشتر، کوچکتر از ارتفاع بشقابکها برای




**شکل ۲۶ـ۸.** اثر سرعت جریان فاز متحرک بر ارتفاع بشقابک برای (الف) کروماتوگرافی مایع و (ب) کروماتوگرافی گازی

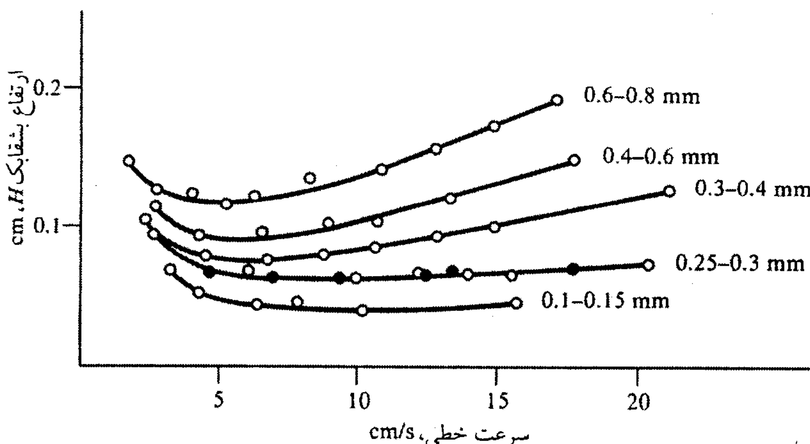
کروماتوگرافی گازی است. مع‌ذالک، این مزیت توسط اختلاف در طول دو نوع ستون خنثی می‌شود. طول ستونهای کروماتوگرافی گازی می‌تواند ۵۰ m یا بیشتر باشد. از طرف دیگر، طول ستونهای کروماتوگرافی مایع به علت افت فشار زیاد در امتداد طول آنها نمی‌تواند بیشتر از ۲۵ تا ۵۰ cm باشد. در نتیجه، تعداد بشقابکها $N$، در ستون کروماتوگرافی گازی ممکن است بیشتر از چند صد برابر آنها در کروماتوگرافی مایع باشد.

### متغیرهای دیگر

مشاهده شده است که بازدهی ستون را می‌توان با کاهش اندازهٔ ذرات پرکننده ستون، به‌کارگیری لایه‌های نازکتر فاز ساکن (موقعی‌که فاز ساکن یک مایع جذب سطحی‌شده روی یک جامد باشد)، و کاهش گرانروی فاز متحرک افزایش داد. افزایش دما نیز در اکثر شرایط باعث کاهش تعریض نوار می‌شود. چگونگی اثر اندازهٔ ذرات بر ارتفاع بشقابک در ستونهای کروماتوگراف گاز ـ مایع در شکل ۲۶ـ۹ نشان داده شده است.

## ۲۶ د . قدرت تفکیک ستون

قدرت تفکیک $R_s$ یک ستون معیاری کمّی از توانایی آن برای جداسازی دو آنالیت در اختیار می‌گذارد. اهمیت این جمله در شکل ۲۶ـ۱۰ که حاوی کروماتوگرامهایی برای گونه‌های A و B روی سه ستون با قدرت تفکیک متفاوت است، شرح داده شده است. قدرت تفکیک هر ستون به صورت زیر تعریف می‌شود.




**شکل ۲۶ـ۹.** اثر اندازهٔ ذره بر ارتفاع بشقابک

$$R_s = \frac{2\,\Delta Z}{W_A + W_B} = \frac{2\,[(t_R)_B - (t_R)_A]}{W_A + W_B} \qquad (۱۷\text{-}۲۶)$$

کلیه جملات سمت راست در شکل تعریف شده است.

با توجه به شکل واضح است که قدرت تفیک ۵ر۱، یک جداسازی اساساً کامل از A و B به دست می‌دهد، در حالی‌که قدرت تفکیک ۷۵ر۰ کافی نیست. در قدرت تفکیک ۰ر۱، منطقهٔ A حاوی حدود ٪۴ از B و منطقهٔ B حاوی حدود ٪۴ از A است. در قدرت تفکیک ۵ر۱ مقدار همپوشانی حدود ٪۳ر۰ است. قدرت تفکیک برای یک فاز ساکن معین را می‌توان با افزایش طول ستون و لذا افزایش تعداد بشقابکها بهبود بخشید. به هرحال، یکی از معایب افزایش تعداد بشقابکها افزایش زمان لازم برای تفکیک است.

## ۲۶ د ـ ۱. اثر ضرایب ظرفیت و گزینش‌پذیری بر قدرت تفکیک

یک معادله مفید که قدرت تفکیک یک ستون را به تعداد بشقابکهای ستون، و همچنین به ضرایب ظرفیت و گزینش‌پذیری برای یک جفت حل‌شده مربوط می‌سازد می‌توان به‌سهولت به دست آورد. می‌توان نشان داد که برای دو حل‌شدهٔ A و B در شکل ۲۶ـ۱۰، قدرت تفکیک با معادلهٔ زیر داده می‌شود [۳].

$$R_s = \frac{\sqrt{N}}{4}\left(\frac{\alpha - 1}{\alpha}\right)\left(\frac{k'_B}{1 + k'_B}\right) \qquad (۱۸\text{-}۲۶)$$

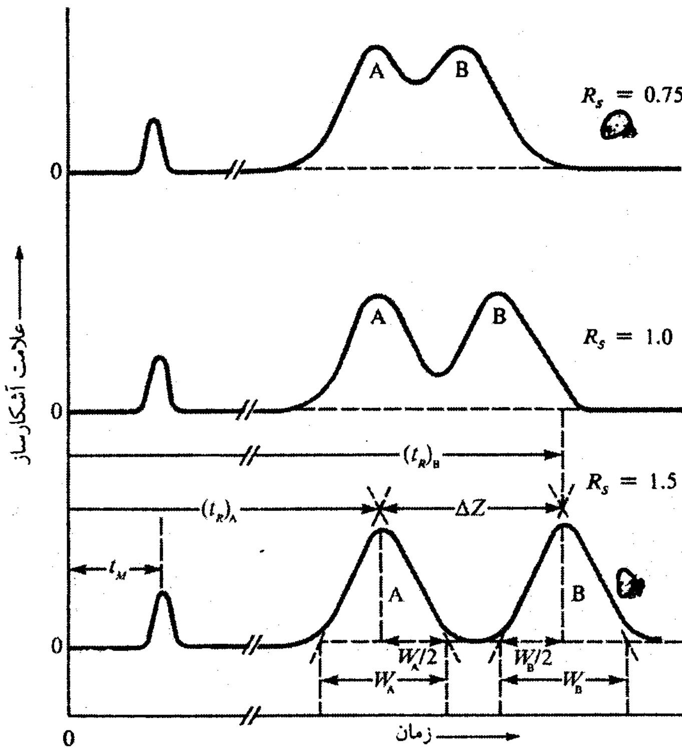
$k'_B$ ضریب ظرفیت برای گونهٔ با حرکت کندتر و $\alpha$ ضریب ظرفیت است. نوآرایی این معادله تعداد بشقابکهای نظری لازم برای یک قدرت تفکیک معین را به دست می‌دهد.

$$N = 16R_s^2\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\left(\frac{1 + k'_B}{k'_B}\right)^2 \qquad (۱۹\text{-}۲۶)$$

## ۲۶ د ـ ۲. اثر قدرت تفکیک بر زمان بازداری

همان‌طور که قبلاً متذکر شدیم، هدف کروماتوگرافی بالاترین تفکیک ممکن در کوتاهترین زمان سپری شده است. متأسفانه این اهداف با هم سازگار نیستند؛ در نتیجه، یک سازش بین این دو لازم است. زمان $(t_R)_B$ لازم برای شویش دو گونه در شکل ۲۶ـ۱۰ با قدرت تفکیک $R_s$ با معادلهٔ زیر داده می‌شود

$$(t_R)_B = \frac{16R_s^2\,H}{u}\left(\frac{\alpha}{\alpha - 1}\right)^2\frac{(1 + k'_B)^3}{(k'_B)^2} \qquad (۲۰\text{-}۲۶)$$




**شکل ۲۶ـ۱۰.** جداسازی در سه قدرت تفکیک: $R_s = ۲\Delta Z/(W_A + W_B)$

که در آن $u$ سرعت خطی فاز متحرک است.

## مثال ۲۶ـ۱

زمان بازداری اجسام A و B به ترتیب ۱۶٫۴۰ و ۱۷٫۶۳ دقیقه در یک ستون ۳۰٫۰ سانتیمتری است. یک گونه بازداری‌نشده از داخل ستون در ۱٫۳۰ دقیقه عبور می‌کند. پهنای پیکها (در پایه) به ترتیب برای A و B ۱٫۱۱ و ۱٫۲۱ دقیقه است. موارد زیر را محاسبه کنید: (الف) قدرت تفکیک ستون را، (ب) تعداد متوسط بشقابکها در ستون را، (ج) ارتفاع بشقابک را، (د) طول ستون مورد نیاز برای کسب قدرت تفکیک ۱٫۵ را، و (هـ) زمان لازم برای شویش مادهٔ B در ستون طویلتر را.

(الف) با به‌کارگیری معادلهٔ ۲۶ـ۱۷ داریم

$$R_s = ۲(۱۷٫۶۳ - ۱۶٫۴۰) / (۱٫۱۱ + ۱٫۲۱) = ۱٫۰۶$$

(ب) معادلهٔ ۲۶ـ۱۴ محاسبهٔ $N$ را ممکن می‌سازد

$$N = ۱۶\left(\frac{۱۷٫۶۳}{۱٫۲۱}\right)^۲ = ۳۳۹۷ \quad \text{و} \quad N = ۱۶\left(\frac{۱۶٫۴۰}{۱٫۱۱}\right)^۲ = ۳۴۹۳$$

$$N_{av} = (۳۴۹۳ + ۳۳۹۷)\ /\ ۲ = ۳۴۴۵ = ۳٫۴ \times ۱۰^۳$$

(ج)

$$H = L\ /\ N = ۳۰٫۰\ /\ ۳۴۴۵ = ۸٫۷ \times ۱۰^{-۳}\,\text{cm}$$

(د) با افزایش $N$ و $L$ تغییر قابل توجهی در $k'$ و $\alpha$ حاصل نمی‌شود. بنابراین، جانشینی $N_۱$ و $N_۲$ در معادلهٔ ۲۶ـ۱۹ و تقسیم یکی از معادلات حاصل بر دیگری می‌دهد.

$$\frac{(R_s)_۱}{(R_s)_۲} = \frac{\sqrt{N_۱}}{\sqrt{N_۲}}$$

که در آن زیرنویسهای ۱ و ۲ به ترتیب به ستون اولیه و ستون طویلتر اشاره دارند. جانشینی مقادیر مناسب برای $N_۱$ و $(R_s)_۱$ و $(R_s)_۲$ می‌دهد.

$$\frac{۱٫۰۶}{۱٫۵} = \frac{\sqrt{۳۴۴۵}}{\sqrt{N_۲}}$$

$$N_۲ = ۳۴۴۵\left(\frac{۱٫۵}{۱٫۰۶}\right)^۲ = ۶٫۹ \times ۱۰^۳$$

اما

$$L = NH = ۶٫۹ \times ۱۰^۳ \times ۸٫۷ \times ۱۰^{-۳} = ۶۰\,\text{cm}$$

(هـ) جانشینی $(R_s)_۱$ و $(R_s)_۲$ در معادلهٔ ۲۶ − ۲۰ و تقسیم، می‌دهد.

$$\frac{(t_R)_۱}{(t_R)_۲} = \frac{(R_s)_۱^۲}{(R_s)_۲^۲} = \frac{۱۷٫۶۳}{(t_R)_۲} = \frac{(۱٫۰۶)^۲}{(۱٫۵)^۲}$$

$$(t_R)_۲ = ۳۵\,\text{min}$$

بنابراین، برای بهبود در قدرت تفکیک، زمان جداسازی باید دو برابر شود.

## ۲۶ هـ. کاربردهای کروماتوگرافی

کروماتوگرافی وسیله‌ای توانمند و چند منظوره برای جداسازی گونه‌های شیمیایی خیلی مشابه

است. علاوه بر این، می‌توان از آن برای شناسایی کیفی و تعیین کمّی گونه‌های جداشده استفاده کرد.

## ۲۶ هـ ـ ۱. تجزیهٔ کیفی

کروماتوگرافی به مقیاس وسیعی برای تشخیص وجود یا عدم وجود اجزا در مخلوطهایی که حاوی تعداد محدودی از گونه‌های با ماهیت شناخته شده‌اند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. مثلاً، تعداد ۳۰ یا بیشتر آمینواسید در یک پروتئین آبکافت‌شده را می‌توان با درجهٔ معقولی از اطمینان از یک کروماتوگرام آشکارسازی کرد. از طرف دیگر، از آنجایی‌که یک کروماتوگرام فقط یک دادهٔ تک برای هر گونه در یک مخلوط (زمان بازداری) فراهم می‌کند، کاربرد این فن برای تجزیهٔ کیفی نمونه‌های پیچیده با ترکیب ناشناخته محدود است. این محدودیت را به مقیاس وسیعی می‌توان با اتصال مستقیم ستون کروماتوگرافی به طیف‌سنج فرابنفش، زیرقرمز و جرمی برطرف کرد. دستگاههای *متصل* به هم حاصل، ابزارهای توانمندی برای شناسایی اجزای در یک مخلوط پیچیده‌اند.

شایان ذکر است که گرچه یک کروماتوگرام ممکن است به شناسایی مثبت گونه‌ها در یک نمونه منجر نشود، ولی قادر است، عدم وجود یک گونه را در نمونه با اطمینان نشان دهد. بنابراین، عدم ظهور یک پیک در یک نمونه در زمان بازداری برابر با زمان بازداری یک استاندارد به دست آمده تحت شرایط یکسان، دلیلی قوی مبنی بر عدم وجود ترکیب مورد سؤال (یا وجود آن در غلظتی کمتر از حد آشکارسازی آن در زیر حداقل غلظت روش) است.

---

**روش اتصالی یک روش تجزیه است که در آن دو فن دستگاهی با هم برای یک روش تجزیه‌ای توانمندتر متصل می‌شوند. مثالها عبارتند از کروماتوگرافی گازی / طیف‌سنجی جرمی، کروماتوگرافی مایع / ولت‌آمپرسنجی، و پلاسمای جفت‌شدهٔ القایی طیف‌سنجی جرم.**

---

## ۲۶ هـ ـ ۲. تجزیهٔ کمّی

رشد خارق‌العادهٔ کروماتوگرافی تا حدی مدیون سرعت، سادگی، ارزانی نسبی و کاربرد وسیع آن به عنوان یک وسیله جداسازی است. به هرحال، در صورتی‌که این واقعیت درنظر گرفته نمی‌شد که این فن می‌تواند اطلاعات کمّی در مورد گونه‌های جداشده نیز در اختیار بگذارد، بدون شک کاربرد آن چنین رشد گسترده‌ای پیدا نمی‌کرد.

کروماتوگرافی کمّی براساس مقایسه ارتفاع یا سطح زیر پیک یک آنالیت با یک یا چند استاندارد استوار است. اگر شرایط خوب کنترل شود، هر دو پارامتر به طور خطی با غلظت تغییر می‌کند.

### تجزیه‌های مبتنی بر ارتفاع پیک

ارتفاع یک پیک کروماتوگرافی به وسیلهٔ اتصال خط پایه در دو طرف پیک با یک خط مستقیم و اندازه‌گیری فاصلهٔ عمودی این خط تا پیک به دست می‌آید. این اندازه‌گیری را معمولاً می‌توان با دقت زیاد انجام داد و نتایج صحیحی به دست آورد، در صورتی‌که پهنای پیک برای نمونه و استانداردها طی زمان لازم برای به دست آوردن کروماتوگرامهای مربوط به نمونه و استاندارد با تغییرات شرایط در ستون تغییر نکند. عواملی که دقیقاً باید کنترل شوند عبارت‌اند از دمای ستون، سرعت جریان شوینده، و سرعت تزریق نمونه. علاوه بر این، دقت لازم برای جلوگیری از اضافه بارکردن ستون نیز باید به عمل آید. اثر سرعت تزریق نمونه، به‌ویژه برای پیکهای ابتدایی در یک کروماتوگرام بحرانی است. اشتباه نسبی از ٪۵ تا ٪۱۰ برای این علت در اثر تزریق با سرنگ نامتداول نیست.

### تجزیهٔ مبتنی بر سطح پیک

سطح زیر پیک مستقل از آثار پهن‌شدگی به وجود آمده توسط تغییرهایی است که در پاراگراف قبلی ذکر شدند. لذا، از این نقطه‌نظر، سطح یک پارامتر تجزیه‌ای مناسبتری در مقایسه با ارتفاع پیک است. از طرف دیگر، ارتفاع پیک آسانتر اندازه‌گیری‌شده و برای پیکهای باریک با صحّت بیشتری تعیین می‌شود.

اغلب دستگاههای کروماتوگرافی جدید به انتگرال‌گیرهای الکترونیکی مجهزند که سطح نسبی پیکها را با دقت اندازه‌گیری می‌کنند. اگر چنین دستگاهی در دسترس نباشد، یک تخمین دستی باید انجام شود. یک روش ساده که برای پیکهای متقارن با پهنای معقول بسیار مناسب است، حاصلضرب ارتفاع پیک در پهنای آن در نصف ارتفاع است.

### درجه‌بندی با استانداردها

برای اندازه‌گیری کمّی با روش کروماتوگرافی، ساده‌ترین روش تهیهٔ یک سری محلولهای استاندارد با ترکیب نزدیک به مجهول است. سپس کروماتوگرامهای مربوط به استانداردها گرفته و ارتفاع یا سطح پیک برحسب غلظت رسم می‌شود. نمودار داده‌ها باید خط مستقیمی به دست دهد که از مرکز مختصات عبور کند؛ تجزیه‌ها براساس این نمودار استوار است. استانداردکردن مستمر برای بیشترین صحّت ضروری است.

### روش استاندارد درونی

بالاترین دقت برای کروماتوگرافی کمّی به وسیلهٔ کاربرد استاندارد درونی حاصل می‌شود، زیرا عدم قطعیتهای مربوط به تزریق نمونه، سرعت جریان و تغییرات در شرایط ستون به حداقل می‌رسد. در این روش، یک مقدار دقیق و اندازه‌گیری‌شده از یک استاندارد درونی به هر استاندارد و نمونه اضافه‌شده و نسبت سطح (یا ارتفاع) پیک نمونه به سطح (یا ارتفاع) پیک استاندارد

درونی به عنوان پارامتر تجزیه‌ای درنظر گرفته می‌شود. برای اینکه این روش موفق باشد، لازم است پیک استاندارد درونی از تمام پیکهای تمام اجزای در نمونه خوب جدا شود، ولی خیلی نزدیک به پیک آنالیت باشد. با کاربرد استاندارد درونی مناسب، دقت نسبی ٪۵ر ۰ تا ٪۱ گزارش شده است.

## ۲۶ و. سؤالات و مسائل

۱ـ۲۶. موارد زیر را تعریف کنید:

| | |
|---|---|
| *(الف) شویش | *(هـ) زمان بازداری |
| (ب) فاز متحرک | (و) ضریب ظرفیت |
| *(ج) فاز ساکن | *(ز) ضریب گزینش‌پذیری |
| (د) نسبت مستقیم | (ح) ارتفاع بشقابک |

۲ـ۲۶. متغیرهایی راکه به پهن‌شدگی منطقه منجر می‌شوند نام ببرید.

*۳ـ۲۶. تفاوت بین کروماتوگرافی گاز ـ مایع و مایع ـ مایع در چیست؟

۴ـ۲۶. تفاوت بین کروماتوگرافی مایع ـ مایع و مایع ـ جامد در چیست؟

*۵ـ۲۶. یک روش برای تعیین تعداد بشقابکهای یک ستون شرح دهید.

۶ـ۲۶. دو روش کلی برای بهبود تفکیک دو ماده در یک ستون کروماتوگرافی نام ببرید.

*۷ـ۲۶. داده‌های زیر مربوط به یک ستون کروماتوگرافی مایع است:

| | |
|---|---|
| طول ستون | ۲۴٫۷ cm |
| سرعت جریان | ۰٫۳۱۳ mL/min |
| $V_M$ | ۱٫۳۷ mL |
| $V_S$ | ۰٫۱۶۴ mL |

داده‌های حاصل از یک کروماتوگرام در یک مخلوط حاوی A و B و C و D به صورت زیر است:

| | زمان بازداری min | پهنای پیک در خط پایه (W), min |
|---|---|---|
| ترکیب بازداری‌نشده | ۳٫۱ | — |
| A | ۵٫۴ | ۰٫۴۱ |
| B | ۱۳٫۳ | ۱٫۰۷ |
| C | ۱۴٫۱ | ۱٫۱۶ |
| D | ۲۱٫۶ | ۱٫۷۲ |

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) تعداد بشقابکها از هر پیک را

(ب) میانگین و انحراف استاندارد مربوط به $N$ را

(ج) ارتفاع بشقابک ستون را

*۲۶ـ۸. از داده‌های مسئله ۲۶ـ۷ موارد زیر را برای A و B و C و D محاسبه کنید.

(الف) ضریب ظرفیت

(ب) ضریب تقسیم

*۲۶ـ۹. از داده‌های مسئله ۲۶ـ۷ موارد زیر را برای گونه‌های B و C محاسبه کنید.

(الف) قدرت تفکیک

(ب) ضریب گزینش‌پذیری

(ج) طول ستون مورد نیاز برای جداسازی دو گونه با یک تفکیک ۵ر۱

(د) زمان مورد نیاز برای جداسازی دو گونه در ستون در قسمت (ج)

*۲۶ـ۱۰. از داده‌های مسئله ۲۶ـ۷ موارد زیر را برای گونه‌های C و D محاسبه کنید:

(الف) قدرت تفکیک

(ب) طول ستون مورد نیاز برای جداسازی دو گونه بایک تفکیک ۵ر۱

۲۶ـ۱۱. داده‌های زیر با کروماتوگرافی گاز ـ مایع در یک ستون پرشدهٔ ۴۰ سانتیمتری به دست آمده است.

| ترکیب | $t_R$, min | $W_{۱/۲}$, min |
|---|---|---|
| هوا | ۹ر۱ | — |
| متیل سیکلوهگزان | ۰ر۱۰ | ۷۶ر۰ |
| متیل سیکلوهگزن | ۹ر۱۰ | ۸۲ر۰ |
| تولوئن | ۴ر۱۳ | ۰۶ر۱ |

موارد زیر را محاسبه کنید:

(الف) متوسط تعداد بشقابکها از داده‌ها را

(ب) انحراف استاندارد برای متوسط در (الف) را

(ج) متوسط ارتفاع بشقابک برای ستون را

(د) ضریب ظرفیت برای هر یک از سه گونه را

۲۶ـ۱۲. با مراجعه به مسئله ۲۶ـ۱۱ قدرت تفکیک را برای حالات زیر حساب کنید:

(الف) متیل سیکلوهگزن و متیل سیکلوهگزان

(ب) متیل سیکلوهگزن و تولوئن
(ج) متیل سیکلوهگزان و تولوئن

۲۶ـ۱۳. اگر یک تفکیک ۵ر۱ در جداسازی متیل سیکلوهگزان و متیل سیکلوهگزن در مسئله ۲۶ـ۱۱ مورد نظر باشد

(الف) چند عدد بشقابک مورد نیاز است؟
(ب) اگر از همان پرکننده استفاده شود، طول ستون چه باید باشد؟
(ج) زمان بازداری برای متیل سیکلوهگزن در ستون ۲۶ـ۱۱ ب چقدر است؟

*۲۶ـ۱۴. اگر $V_S$ و $V_M$ برای ستون مسئله ۲۶ـ۱۱ به ترتیب ۶ر۱۹ و mL ۶ر۶۲ باشد، و پیک هوای بازداری‌نشده بعد از min ۹ر۱ ظاهر شود، محاسبه کنید:

(الف) ضریب ظرفیت برای هر ترکیب را
(ب) ضریب تقسیم برای هر ترکیب را
(ج) ضریب گزینش‌پذیری برای متیل سیکلوهگزان و متیل سیکلوهگزن را

*۲۶ـ۱۵. از مطالعات توزیع، می‌دانیم که گونه‌های M و N ضرایب توزیع ۰۱ر۶ و ۲۰ر۶ در هگزان / آب دارند $\left(K = [\mathrm{M}]_{H_2O} / [\mathrm{M}]_{hex}\right)$. دو گونه به وسیلهٔ شویش با هگزان در ستونی که با سیلیکا ژل پرشده و حاوی آب جذب‌شدهٔ است جدا می‌شوند. نسبت $V_S / V_M$ برای پرکننده ۴۲۲ر۰ است.

(الف) ضریب ظرفیت را برای هر حل‌شده حساب کنید.
(ب) ضریب گزینش‌پذیری را حساب کنید.
(ج) برای تفکیک ۵ر۱ چه تعداد بشقابک لازم است؟
(د) اگر ارتفاع بشقابک پرکننده $2.2 \times 10^{-3}$ cm باشد، طول ستون مورد نیاز چقدر است؟
(هـ) اگر سرعت جریان ۱۰ر۷ cm/min به‌کار برده شود، زمان لازم برای شویش این دو گونه چقدر است؟

۲۶ـ۱۶. محاسبات مسئله ۲۶ـ۱۵ را با فرض ۸۱ر۵ = $K_M$ و ۲۰ر۶ = $K_N$ تکرار کنید.

## مراجع

1. *Chromatography: Fundamentals and Applications of chromatography and Electrophotometric Methods, Part A Fundamentals, Part B Applications*, E. Heftmann, Ed. New York: Elsevier, 1983; P. Sewell and B. Clarke, *Chromatographic Separations*. New York: Wiley, 1988; *Chromatographic*

*Theory and Basic Principles*, J. A. Jonsson, Ed. New York: Marcel Dekker, 1987; J. C. Giddings, *Unified Separation Science.* New York: Wiley, 1991.

2. J. J. Hawkes, *J. Chem. Educ.,* **1983**, *60*, 393.

3. D. A. Skoog and J. J. Leary, *Principles of Instrumental Analysis,* 4th ed., pp. 592-593. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1992.

# ۲۷

# کاربردهای کروماتوگرافی

در این فصل چگونگی انجام جداسازیهای تجزیه‌ای با کروماتوگرافی گازی و کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا را بررسی می‌کنیم.

## ۲۷ الف. کروماتوگرافی گاز ـ مایع

در *کروماتوگرافی گاز ـ مایع* (GLC) یا *کروماتوگرافی گازی* (GC)، اجزای یک نمونهٔ تبخیرشده، و در نتیجهٔ تقسیم بین یک فاز گازی متحرک و یک فاز ساکن مایع نگهداشته شده در یک ستون، جزء به‌جزء می‌شوند [۱ تا ۳].

### ۲۷ الف ـ ۱. دستگاه

اجزای اساسی یک دستگاه نوعی برای انجام کروماتوگرافی گازی در شکل ۲۷ـ۱ نشان داده شده است و مختصراً در این بخش بررسی می‌شود.

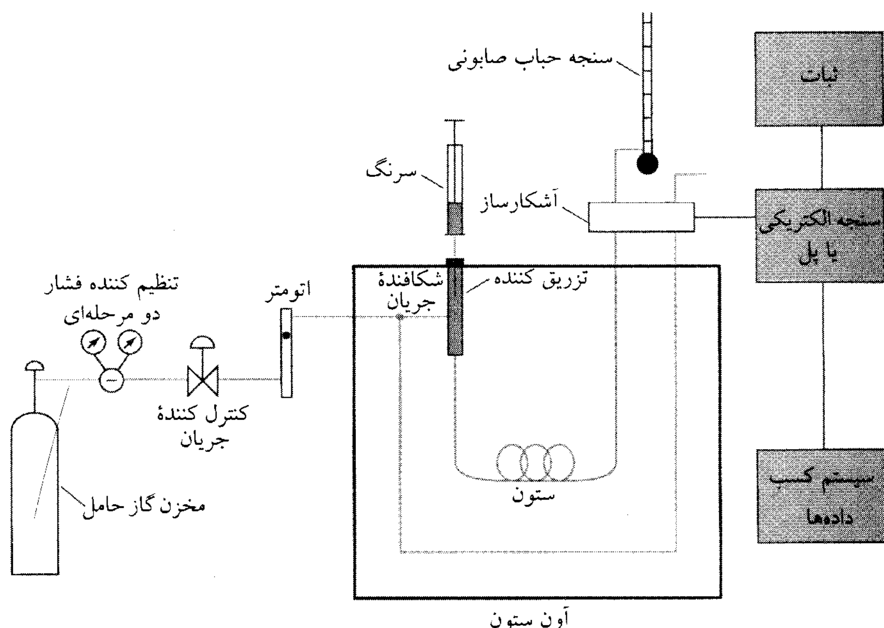
---

**در تمام انواع کروماتوگرافی، فازهای ساکن مایع به وسیله جذب سطحی یا پیوند شیمیایی بر روی سطوح جامد تثبیت می‌شوند.**

---

#### مخزن گاز حامل

فاز متحرک گازی باید از نظر شیمیایی بی‌اثر باشد. هلیم متداولترین فاز متحرک است، هر چند از آرگون، نیتروژن، و هیدروژن نیز استفاده می‌شود. این گازها در مخازن تحت فشار در دسترس‌اند. تنظیم‌کننده‌های فشارشکن، اندازه‌نماها و جریان‌سنجها برای کنترل سرعت جریان گاز مورد نیازند.




**شکل ۲۷-۱.** شمای یک کروماتوگراف گازی

---

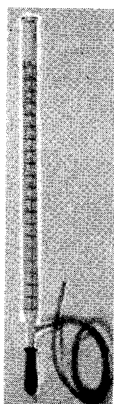
**هلیم متداولترین فاز متحرک در کروماتوگرافی گاز-مایع است.**

---

فشار در ورودی ستون معمولاً درگسترهٔ ۱۰ تا ۵۰ psi (۲ lb/in بالاتر از فشار اتاق) است که سرعت جریانهای ۲۵ تا ۵۰ ml/min را برقرار می‌کند. سرعتهای جریان اغلب با یک سنجهٔ حباب صابونی ساده که در انتهای ستون شکل ۲۷-۱ و شکل ۲۷-۲ نشان داده شده است، اندازه‌گیری می‌شود. موقعی که یک حباب لاستیکی محتوی محلول صابون فشرده شود، یک لایه صابونی در مسیر گاز تشکیل می‌شود؛ زمان لازم برای حرکت این لایه بین دو درجهٔ بورت اندازه‌گیری و به‌سرعت جریان تبدیل می‌شود.

### سیستم تزریق نمونه

بازدهی ستون مستلزم آن است که نمونه اندازهٔ مناسبی داشته باشد و به صورت «توپی» از بخار وارد شود؛ تزریق کند یا نمونه‌های با مقدار زیاد موجب پهن‌شدگی نوار و تفکیک کم می‌شود. ریز سرنگهای درجه‌بندی شده مانند آنچه که در شکل ۲۷-۳ نشان داده شده است، برای تزریق نمونه‌های مایع از درون یک دیافراگم سیلیسی یا لاستیکی یا درپوش غشایی به درون دریچهٔ



**شکل ۲۷-۲.** یک جریان‌سنج حباب صابونی

ورود نمونه که در سرستون تعبیه شده است، به‌کار می‌روند. دمای دریچهٔ ورود نمونه (شکل ۲۷-۴) معمولاً $50\,^{\circ}C$ بالاتر از نقطه جوش کم‌فرارترین جزء نمونه است. برای ستونهای تجزیه‌ای پرشدهٔ معمولی، گسترهٔ اندازهٔ نمونه از چند دهم میکرولیتر تا $20\,\mu L$ است. ستونهای مویین به نمونه‌هایی که با ضریب ۱۰۰ برابر یا بیشتر کوچکترند نیاز دارند. در اینجا اغلب به یک شکافندهٔ نمونه نیاز است تا تنها کسر مشخص کوچکی (۱ به ۱۰۰ تا ۱ به ۵۰۰) از نمونه تزریق‌شده را به ستون وارد و باقیمانده را به فاضلاب منتقل کند.

---

**ستونهای پرشده از مزایای مقدار نمونه بیشتر، سهولت و راحتی کاربرد برخوردارند. مزایای ستونهای مویین عبارت‌اند از تفکیک بالاتر، زمان تجزیه‌ای کمتر و حساسیت بیشتر.**

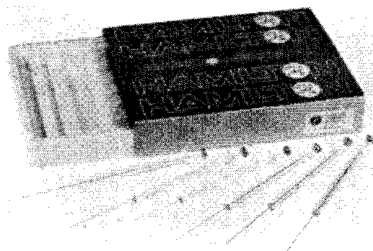
---

## ستونهای پرشده

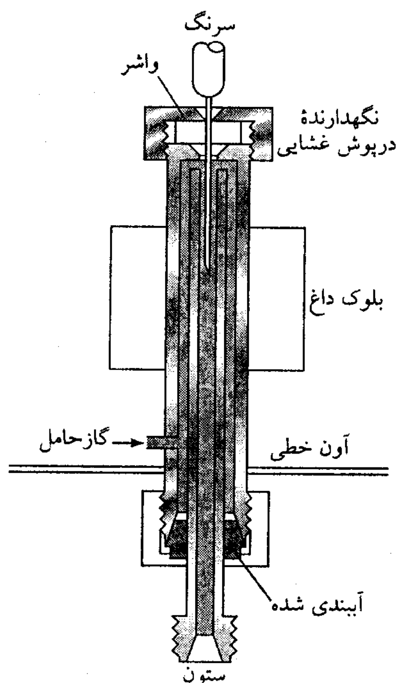
هم ستونهای پر شده و هم ستونهای *لوله‌ای باز* (یا مویین) در کروماتوگرافی گاز-مایع به‌کار می‌روند. اولی که در این بخش بحث می‌شود، می‌تواند مقادیر بیشتری از نمونه را پذیرا باشد و معمولاً کاربرد آن آسانتر است. آخری که در بخش بعدی بررسی می‌شود، به دلیل تفکیک بی‌نظیر خود از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار است.

ستونهای پرشدهٔ امروزی از لوله‌های فلزی یا شیشه‌ای ساخته می‌شوند؛ طول آنها نوعاً ۲ تا ۳ m و قطر داخلی آنها ۲ تا ۴ mm است. لوله‌ها اغلب به صورت حلقه‌هایی با قطر تقریبی ۱۵ cm شکل داده می‌شوند تا دماپایی آسان در یک آون را ممکن سازند.

ماده پرکننده یا نگهدارنده برای یک ستون، فاز ساکن مایع را در جای خود به‌نحوی نگه‌می‌دارد که مساحت سطح قرار گرفته در معرض تماس با فاز متحرک حتی‌الامکان بزرگ



**شکل ۲۷-۳.** مجموعه‌ای از ریز سرنگها برای تزریق نمونه




**شکل ۲۷-۴.** یک دریچهٔ گرم‌شدهٔ ورود نمونه

باشد. مادهٔ پرکنندهٔ جامد ایده‌آل متشکل از ذرات کوچک، یکنواخت، کروی با قدرت مکانیکی خوب و سطح ویژهٔ حداقل $1\ m^2/g$ است. علاوه بر این، این ماده باید در دماهای بالا بی‌اثر باشد و به طور یکنواخت به وسیلهٔ فاز متحرکتر شود. هنوز هیچ ماده‌ای که تمام این شرایط را داشته باشد در دسترس نیست.

قدیمی‌ترین مواد پرکننده برای کروماتوگرافی گازی از خاکهای طبیعی دیاتومه که از اسکلت هزاران گونهٔ گیاهان تک‌سلولی ساکن دریاچه‌ها و دریاهای دیرین تشکیل شده‌اند، تهیه می‌گردند (شکل ۲۷ـ۵ تصویر بزرگ‌شده از یک دیاتومه است که با یک میکروسکوپ الکترونی پویشی به دست آمده است). این مواد پرکننده هنوز از پرکاربردترین مواد نگهدارنده‌اند و اغلب به طریق شیمیایی با دی‌متیل‌کلروسیلان مورد عمل قرار می‌گیرند که یک لایهٔ سطحی از گروههی متیل در اختیار می‌گذارند. این عمل تمایل ماده پرکننده برای جذب سطحی مولکولهای قطبی را کاهش می‌دهد.

اندازهٔ ذرات مواد پرکننده برای کروماتوگرافی گازی به طور نوعی در گسترهٔ ۶۰ تا ۸۰ مش (۱۷۰ تا ۲۵۰μm) یا ۸۰ تا ۱۰۰ مش (۱۴۹ تا ۱۷۰μm) قرار می‌گیرد. استفاده از ذرات کوچکتر عملی نیست، زیرا افت فشار درون ستون به میزان قابل توجهی زیاد می‌شود.

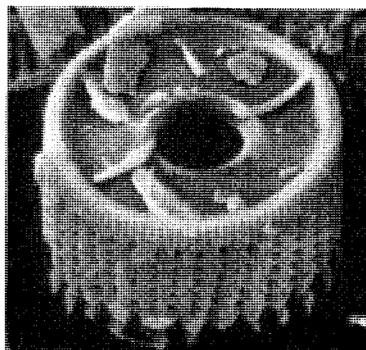
---

**در سال ۱۹۸۷ یک سازندهٔ ستون ساخت یک ستون سیلیکاتی جوش‌خورده به طول ۱۳۰۰m با بیش از دو میلیون بشقابک نظری را گزارش کرد.**

---

## ستونهای لوله‌ای ـ باز

ستونهای لوله‌ای باز یا مویین ابتدا در دههٔ ۱۹۵۰، هنگامی‌که از بررسیهای نظری معلوم شد که چنین ستونهایی جداسازیهایی را ممکن می‌سازند که از نظر سرعت و تعداد بشقابکهای نظری بی‌سابقه‌اند، توصیف شدند [۵]. در همان هنگام، بررسیها نشان داد که تهیه ستونهایی با ۳۰۰۰۰۰ بشقابک یا بیشتر عملی است. علی‌رغم این نتایج، استفاده از ستونهای مویین به دلیل مشکلات مربوط به‌کاربرد آنها تا ۱۹۷۰ به تأخیر افتاد. اکنون این مسائل قابل حل‌اند و برخی از فروشندگان دستگاه برای استفاده روزمره تجهیزات لوله‌ای ـ باز را ارائه می‌کنند. ستونهای مویین



**شکل ۲۷ـ۵.** عکس دیاتومه. بزرگنمایی ۵۰۰۰ ×

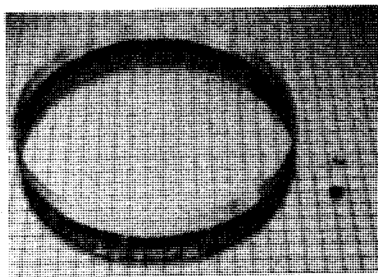
که معمولاً از شیشه یا سیلیکات جوش‌خورده ساخته می‌شوند، نوعاً قطر داخلی ۲۵ر۰ تا ۵ر۰ mm و طول ۲۵ تا ۵۰ m دارند. سطوح درونی آنها با لایهٔ نازکی از فاز ساکن که ممکن است هر یک از مایعات توصیف‌شده در بخش ۲۷ الف - ۲ باشد، پوشیده شده است.

ساخت ستونهای سیلیکات جوش‌خورده که اخیراً پرکارترین ستونهای موییناند، براساس فنون گسترش یافته برای تولید تارهای نوری قرار دارد. لوله‌های مویین سیلیکاتی که در مقایسه با همتای شیشه‌ای یا فلزی خود دارای دیواره‌های بسیار باریکتری هستند، قطرهای خارجی در حدود ۳ر۰ mm دارند. لوله‌ها با یک پوشش پلی‌ایمیدی خارجی از استحکام اضافی برخوردار می‌شوند. ستونهای حاصل کاملاً انعطاف‌پذیر و محکم‌اند و می‌توان آنها را به صورت حلقه‌هایی با قطر چند اینچ درآورد (شکل ۲۷-۶). یک مزیت مهم ستونهای سیلیکاتی جوش‌خورده، تمایل کم آنها به جذب سطحی مولکولهای آنالیت است.

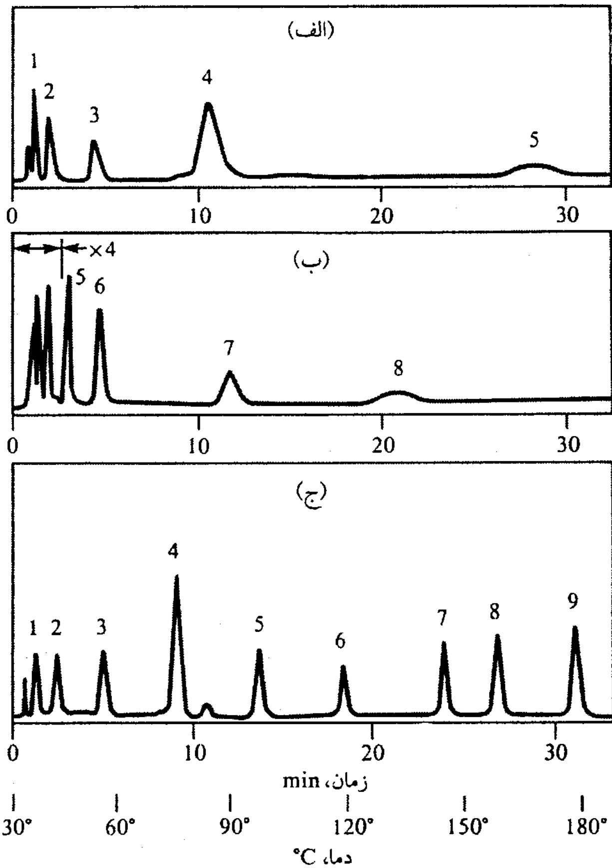
## دماپایی ستون

زمانهای بازداری تکرارپذیر، به‌کنترل دمای ستون در محدودهٔ چند دهم درجه سانتیگراد نیاز دارند. به این دلیل، ستونهای حلقه‌ای جوش‌خورده در یک آون دماپای جا داده می‌شوند. دمای بهینه به نقاط جوش اجزای نمونه بستگی دارد. دمای تقریباً برابر یا کمی بیش از میانگین نقطهٔ جوش نمونه به زمان شویش قابل قبولی منجر می‌شود (۲ تا ۳۰ دقیقه). برای نمونه‌هایی با گسترهٔ نقطه جوش وسیع، ممکن است استفاده از *برنامه‌ریزی دما* نیاز باشد که به وسیلهٔ آن دمای ستون به طور پیوسته یا طی مراحلی در جریان جداسازی افزایش می‌یابد. بهبود یک کروماتوگرام به دست آمده در نتیجهٔ برنامه‌ریزی دما در شکل ۲۷-۷ج نشان داده شده است.

به طور کلی، تفکیک بهینه با کمترین دما همراه است. مع‌ذالک دماهای کمتر به زمانهای شویش طولانی‌تر و بنابراین به تجزیه‌های کندتر منجر می‌شود. این اصل در شکل ۲۷-۷ نشان داده شده است.



**شکل ۲۷-۶.** یک ستون مویین سیلیکاتی جوش‌خوردهٔ ۲۵ متری




**شکل ۲۷-۷.** اثر دما بر روی کروماتوگرامهای گازی. (الف) تک‌دما در ۴۵°C؛ (ب) تک‌دما در ۱۴۵°C؛ (ج) برنامه‌ریزی شده در ۳۰°C تا ۱۸۰°C [۶]

## آشکارسازها

وسایل آشکارسازی برای کروماتوگرافی گاز-مایع باید به‌سرعت به کمترین غلظتهای نمونه‌ها به محض اینکه از ستون خارج می‌شوند، پاسخ دهند. غلظت نمونه در گاز حامل در هر لحظه بیش از چند قسمت در هزار نیست و اغلب از یک تا دو مرتبهٔ بزرگی کمتر است. علاوه بر این، زمانی‌که طی آن یک نوار از آشکارساز عبور می‌کند نوعاً یک ثانیه (یا کمتر) است که مستلزم این است وسیله بتواند جواب کامل خود را طی این دورهٔ کوتاه نشان دهد.

سایر خواص مطلوب یک آشکارساز عبارت‌اند از جواب خطی، پایداری و جواب یکنواخت به گونه‌های شیمیایی بسیار متنوع، یا اینکه یک جواب قابل پیش‌بینی و گزینشی به

---

**برنامه‌ریزی دما فنی است که در آن دمای ستون کروماتوگرافی گازی به‌طور پیوسته یا طی مراحلی ضمن شویش افزایش داده می‌شود.**

---

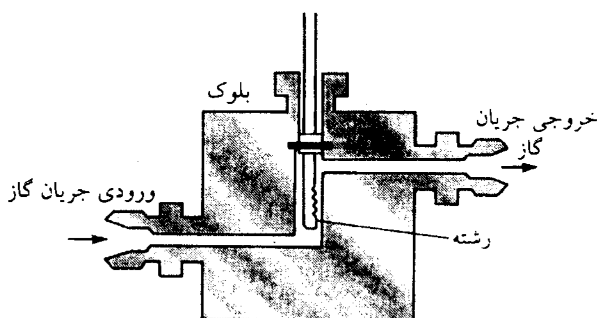
یک یا چند دسته از نمونه‌ها. هیچ آشکارساز تکی تمام این مشخصات را ندارد. بعضی از آشکارسازهای متداولتر در جدول ۲۷-۱ فهرست شده‌اند. دو مورد از پرکاربردترین آشکارسازها در بخشهای زیر بحث می‌شود.

**آشکارسازهای گرمارسانندگی.** *آشکارسازهای گرما رسانندگی یا کاتارومتر* که یکی از قدیمی‌ترین آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی بود، هنوز کاربرد زیادی دارد. این وسیله شامل یک منبع گرما داده شده به طریق الکتریکی است که دمای آن در یک توان الکتریکی ثابت به گرمارسانندگی گاز اطراف بستگی دارد. عنصر داغ ممکن است یک سیم نازک پلاتین، طلا یا تنگستن (شکل ۲۷-۸ را ببینید)، یا اینکه یک ترمیستور کوچک باشد. مقاومت الکتریکی این عنصر به گرمارسانندگی گاز بستگی دارد. آشکارسازهای دوقلو معمولاً به‌کار می‌روند، یکی قبل از محفظه تزریق نمونه و دیگری بلافاصله پس از ستون قرار می‌گیرد؛ یا اینکه جریان گاز مانند شکل ۲۷-۱ شکافته می‌شود. آشکارسازها در دو بازوی یک مدار پل ساده به نحوی وارد می‌شوند که گرمارسانندگی حامل حذف می‌شوند. علاوه بر این، آثار تغییرات دما، فشار و توان الکتریکی به حداقل می‌رسد. گرمارسانندگی هلیم و هیدروژن تقریباً شش تا ده برابر بیشتر از ترکیبات آلی است. بنابراین، حتی مقادیر کم گونه‌های آلی موجب کاهش نسبتاً زیادی در گرمارسانندگی سیال خروجی از ستون می‌شود که به افزایش قابل ملاحظه‌ای در دمای آشکارساز منجر می‌گردد. آشکارسازی به وسیلهٔ گرمارسانندگی با گازهای حاملی که رسانندگی آنها بسیار مشابه اجزای نمونه است، رضایت‌بخش نیست.

مزایای آشکارساز گرمارسانندگی عبارت‌اند از سادگی آن، گسترهٔ دینامیکی خطی بزرگ آن (حدود ۵ مرتبه بزرگی)، جواب عمومی آن به گونه‌های آلی و معدنی و مشخصهٔ ناتخریبی آن که

**جدول ۲۷-۱** برخی از آشکارسازهای کروماتوگرافی گازی

| نوع | حد آشکارسازی نوعی |
|---|---|
| گرمارسانندگی | ۴۰۰ pg/mL |
| یونشی شعله‌ای | ۲ pg/s |
| الکترون‌گیر اندازی | ۵ fg/s |
| IR تبدیل فوریه | ۰٫۲-۴۰ ng |
| طیف‌سنج جرمی | ۰٫۲۵-۱۰۰ pg |




**شکل ۲۷ـ۸.** یک آشکارساز گرمارسانندگی نوعی

جمع‌آوری نمونه را پس از آشکارسازی ممکن می‌سازد. محدودیت مهم کاتارومتر حساسیت نسبتاً کم آن است (حامل $g/mL$ ۹‾۱۰~). حساسیت سایر آشکارسازها ۱۰۴ تا ۱۰۷ برابر بیشتر است.

---

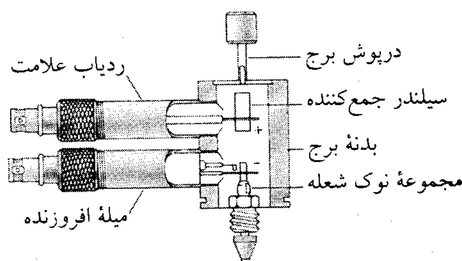
**روشهای متصل به‌هم قابلیتهای جداسازی کروماتوگرافی را با قابلیتهای آشکارسازی کیفی و کمّی روشهای الکتریکی یا طیفی جفت می‌کنند.**

---

**آشکارساز یونش شعله‌ای.** آشکارسازهای یونش شعله‌ای شاید پرکاربردترین آشکارساز از میان تمام آشکارسازها برای کروماتوگرافی گازی باشند. این وسایل براساس این حقیقت استوارند که اغلب ترکیبات آلی هنگامی‌که در یک شعله داغ گرماکافت می‌شوند، حد واسطهای یونی تولید می‌کنند که الکتریسیته را از میان شعله هدایت می‌نماید. هیدروژن به عنوان گاز حامل با این آشکارساز به‌کار برده می‌شود و شوینده با اکسیژن مخلوط و در یک مشعل مجهز به یک زوج الکترود سوزانده می‌شود (شکل ۲۷ـ۹ را ببینید). آشکارسازی شامل نظارت رسانندگی محصولات احتراق است. آشکارساز یونشی حساسیت زیاد ($g/mL$ ۱۳‾۱۰~)، جواب خطی بزرگ و نوفهٔ کمی نشان می‌دهد. این آشکارساز همچنین مقاوم و کاربرد آن آسان است. یک عیب آشکارساز یونشی آن است که نمونه را تخریب می‌کند.

### آشکارسازهای گزینشی

شوییدهٔ خارج‌شده از ستونهای کروماتوگرافی اغلب به طور پیوسته با فنون گزینشی طیف‌بینی یا الکتروشیمیایی نظارت می‌شود. روشهای به اصطلاح متصل به هم حاصل (مثلاً GC–MS و GC–IR) ابزار قدرتمندی برای شناسایی اجزای مخلوطها در اختیار شیمیدان قرار می‌دهند [۷].




**شکل ۲۷-۹.** یک آشکارساز یونش شعله‌ای

عمولاً این روشها برای ذخیره اطلاعات طیفی یا الکتروشیمیایی هر یک از اجزای شوییده از ستون، به حافظه‌های کامپیوتری بزرگ نیاز دارند.

## ۲۷ الف - ۲. فازهای مایع برای کروماتوگرافی گاز - مایع

خواص مطلوب برای فاز مایع تثبیت‌شده در ستون کروماتوگرافی گاز-مایع عبارت‌اند از: (۱) *فرّاریت‌کم* (به طور ایده‌آل، نقطه جوش مایع باید $100\ ^\circ C$ بالاتر از حداکثر دمای عملکرد ستون باشد)؛ (۲) *پایداری گرمایی*؛ (۳) بی‌اثر بودن شیمیایی؛ (۴) مشخصات حلال به طوری که مقادیر $k'$ و $\alpha$ (بخشهای ۲۶ ب-۴ و ۲۶ ب-۵) برای حل‌شده‌های مورد تفکیک در گسترهٔ مناسبی قرار گیرد.

صدها مایع به عنوان فاز ساکن در توسعهٔ کروماتوگرافی گاز-مایع پیشنهاد شده‌اند. تاکنون فقط تعدادی، شاید یک دوجین یا کمتر، برای اکثر کاربردها مناسب‌اند. انتخاب صحیح این مایعات اغلب برای موفقیت یک جداسازی مهم است. برای این انتخاب راهنماهای کیفی موجودند، اما در نهایت بهترین فاز ساکن فقط در آزمایشگاه تعیین می‌شود.

زمان بازداری برای یک آنالیت روی یک ستون به نسبت توزیع آن بستگی دارد (معادله ۲۶-۱) که خود به طبیعت شیمیایی فاز ساکن مایع وابسته است. به‌وضوح، اگر قرار است مایع ساکن تثبیت شده در کروماتوگرافی گاز-مایع مفید واقع شود، باید نسبتهای توزیع متفاوتی برای اجزای نمونهٔ مختلف ایجاد کند. علاوه بر این، این نسبتهای توزیع نباید بینهایت بزرگ یا بینهایت کوچک باشند، زیرا اولی به زمانهای بازداری بسیار طولانی و دومی به زمانهای بازداری آنچنان کوتاهی منجر شود که جداسازیها ناکامل‌اند.

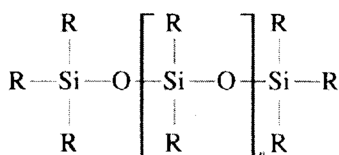
برای داشتن یک زمان بازداری قابل قبول در ستون، آنالیت باید با فاز ساکن تا اندازه‌ای سازگاری (انحلالپذیری) نشان دهد. در اینجا، اصل «هر چیز همجنس خود را حل می‌کند» اعمال می‌شود که در آن «همجنس» به قطبیت آنالیت و مایع تثبیت‌شده اشاره دارد. قطبیت، اثر میدان

**قطبیت گروههای عاملی آلی متداول به‌ترتیب افزایش عبارت‌اند از: هیدروکربنهای آلیفاتیک < اولفینها < هیدروکربنهای آروماتیک < هالیدها < سولفیدها < اترها < ترکیبات نیترو < استرها ≈ آلدهیدها ≈ کتونها < الکلها ≈ آمینها < سولفونها < سولفوکسیدها < آمیدها < کربوکسیلیک‌اسیدها < آب.**

الکتریکی در مجاورت بلاواسطهٔ یک مولکول است و با گشتاور دوقطبی گونه اندازه‌گیری می‌شود. فازهای ساکن قطبی، گروههای عاملی مانند $-CN$ ، $-CO$ ، $-OH$ دارند. فازهای ساکن از نوع هیدروکربنی و دی‌آلکیل سیلوکسانها غیرقطبی‌اند، در حالی‌که، فازهای پلی‌استری بسیار قطبی‌اند. آنالیتهای قطبی عبارت‌اند از الکلها، اسیدها و آمینها؛ مواد حل‌شدهٔ با قطبیت متوسط عبارت‌اند از اترها، کتونها و آلدهیدها. هیدروکربنهای سیرشده غیرقطبی‌اند. به طور کلی، قطبیت فاز ساکن باید با قطبیت اجزای نمونه جور باشد. هنگامی‌که جوربودن مناسب باشد، ترتیب شویش به وسیلهٔ نقطه جوش شوینده‌ها تعیین می‌شوند.

پرکاربردترین فازهای ساکن برای هم ستونهای پرشده و هم ستونهای لوله‌ای باز در کروماتوگرافی گازی به ترتیب افزایش قطبیت در جدول ۲۷-۲ فهرست شده است. این شش مایع احتمالاً می‌توانند جداسازیهای مناسبی را برای ٪۹۰ یا بیشتر از نمونه‌هایی که دانشور با آنها مواجه است فراهم کنند.

پنج مورد از مایعات فهرست‌شده در جدول ۲۷-۲ پلی‌دی‌متیل سیلوکسانها هستند که ساختار عمومی زیر را دارند.



در اولین مورد از این پلی دی متیل سیلوکسانها، گروههای $R-$ همگی $CH_3-$ اند که مایع نسبتاً غیرقطبی را تولید می‌کنند. در سایر پلی سیلوکسانهای نشان داده شده در جدول، کسری از گروههای متیل با گروههای عاملی مانند فنیل ($-C_6H_5$)، سیانوپروپیل ($-C_3H_6CN$) و تری فلوئورو پروپیل ($-C_3H_6CF_3$) جایگزین شده است. درصد نوع در هر حالت، مقدار استخلاف گروههای نام‌برده به جای گروههای متیل روی اسکلت پلی‌سیلوکسان را به دست می‌دهد. بنابراین، مثلاً فنیل ـ پلی‌دی‌متیل سیلوکسان ٪۵، یک حلقه فنیلی دارد که با تعدادی از اتمهای سیلیسیم در بسپار تا ٪۵ پیوند یافته است. این استخلافها قطبیت مایعات را تا درجات متفاوتی افزایش می‌دهند.

جدول ۲۷-۲ بعضی از فازهای ساکن مایع متداول برای کروماتوگرافی گاز-مایع

| فاز ساکن | نام تجاری متداول | دمای ماکسیمم °C | کاربردهای متداول |
|---|---|---|---|
| پلی‌دی‌متیل سیلوکسان | OV-۱، SE-۳۰ | ۳۵۰ | هدف عمومی<br>فاز غیرقطبی، هیدروکربنها؛ آروماتیکهای چند هسته‌ای؛ داروها؛ استروییدها؛ PCBs |
| ٪۵ فنیل-پلی‌دی‌متیل سیلوکسان | OV-۳، SE-۵۲ | ۳۵۰ | استرهای متیل اسیدهای چرب؛ آلکالوییدها؛ داروها، ترکیبات هالوژن‌دار |
| ٪۵۰ فنیل-پلی‌دی‌متیل سیلوکسان | OV-۱۷ | ۲۵۰ | داروها، استروییدها؛ آفت‌کشها؛ گلیکولها |
| ٪۵۰ تری‌فلوئوروپروپیل-پلی‌دی‌متیل سیلوکسان | OV-۲۱۰ | ۲۰۰ | آروماتیکهای کلردار؛ نیترو آروماتیکها؛ بنزنهای با استخلاف آلکیلی |
| پلی‌اتیلن گلیکول | کربوواکس ۲۰M | ۲۵۰ | اسیدهای آزاد؛ الکلها؛ اترها؛ روغنهای اساسی، گلیکولها |
| ٪۵۰ سیانوپروپیل-پلی‌دی‌متیل سیلوکسان | OV-۲۷۵ | ۲۴۰ | اسیدهای چرب چند عاملی سیرنشده؛ اسیدهای روزین؛ اسیدهای آزاد؛ الکلها |

پنجمین قلم در جدول ۲۷-۲ یک پلی‌اتیلن گلیکول با ساختار زیر است.

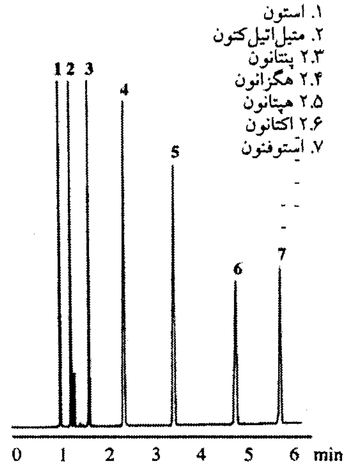


$$HO - CH_2 - CH_2 - (O - CH_2 - CH_2)_n - OH$$

این جسم برای جداسازی گونه‌های قطبی کاربرد گسترده‌ای دارد. کاربردهای نوعی فازهای فهرست شده در جدول ۲۷-۲ برای ستونهای لوله‌ای باز در شکل ۲۷-۱۰ نشان داده شده است.

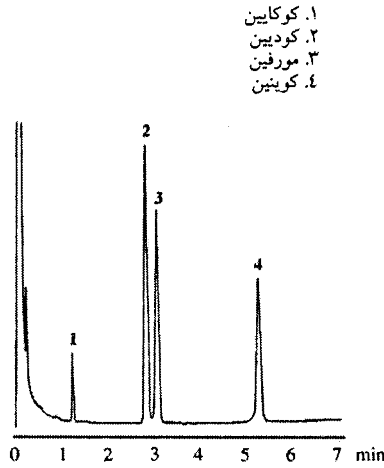
## ۲۷ الف - ۳. کاربردهای کروماتوگرافی گاز-مایع

کروماتوگرافی گاز-مایع برای گونه‌هایی که به میزان قابل ملاحظه‌ای فرّارند و در دماهای تا چند صد درجه سلسیوس پایدار گرمایی دارند کاربرد دارد. تعداد بیشماری از ترکیبات مورد علاقه بشر این کیفیتها را دارند. در نتیجه، کروماتوگرافی گازی به طور گسترده‌ای برای جداسازی و تعیین اجزای انواع نمونه‌های متفاوت به‌کار برده شده است. کروماتوگرامهای مربوط به تعدادی از این کاربردها در شکل ۲۷-۱۰ نشان داده شده است.



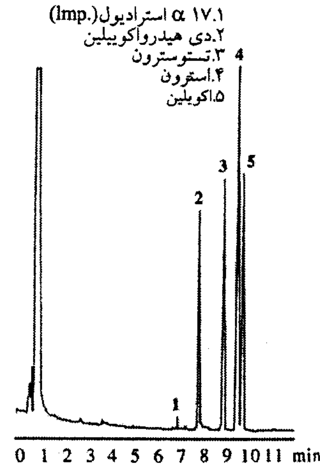

ستون: ۳۰m×۰/۵۳ mm I.D
پوشش: ۱/۵ µm, DB-۱
دما: ۶۰°C تا ۱۲۰°C
با سرعت ۱۰°C/ min(FID)
سرعت جریان: هلیم، ۲۶ mL/min

(الف)




ستون: ۱۵m×۰/۵۳ mm I.D
پوشش: ۱/۵ µm, DB-۵
دما: ۲۰۰°C تا ۲۷۰°C
با سرعت ۱۰°C/ min(FID)
سرعت جریان: هلیم، ۳۴ mL/min

(ب)




ستون: ۳۰m×۰/۵۳ mm I.D
پوشش: ۱/۰ µm, DB-۱۷
دما: ۲۰۰°C تا ۲۸۰°C
با سرعت ۱۰°C/ min(FID)
سرعت جریان: هلیم، ۱۲ mL/min

(ج)

روغن شلغم

۱. ۱۴:۰ متیل میریستات
۲. ۱۶:۰ متیل پالمیتات
۳. ۱۸:۰ متیل استئارات
۴. ۱۸:۱ متیل اولئات
۵. ۱۸:۲ متیل لینولئات
۶. ۱۸:۰ متیل لینولنات
۷. ۲۰:۰ متیل آراچیدات
۸. ۲۰:۱ متیل ایکوزنات
۹. ۲۲:۰ متیل بهنات
۱۰. ۲۲:۱ متیل اورات
۱۱. ۲۴:۰ متیل لینوکرات

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 min

ستون: ۳۰m×۰/۲۵ mm I.D.
پوشش: DB_۲۲۵ ، ۰/۱۵ µm
دما: ۱۸۰°C (۲min) تا ۲۲۰°C
با سرعت ۴°C/ min(FID)
سرعت جریان: هیدروژن، ۳۶/۵ cm/sec

(و)

الکلهای خون

۱. استالدیید
۲. استون
۳. متانول
۴. ایزوپروپانول
۵. اتانول
۶. n-پروپانول

0 1 2 3 4 5 6 min

ستون: ۳۰m×۰/۵۳ mm I.D.
پوشش: DB_WAX ، ۱/۰ µm
دما: ۴۰°C (۲min) تا ۸۰°C
با سرعت ۱۰°C/ min(FID)
سرعت جریان: هلیم، ۷ mL/min

(هـ)

آروماتیکهای کلردار

۱. کلروبنزن
۲. هگزاکلرواتان
۳. ۱،۳-دی‌کلروبنزن
۴. ۱،۴-دی‌کلروبنزن
۵. ۱،۲-دی‌کلروبنزن
۶. ۴،۲-کلرواستایرین
۷. هگزاکلروبوتادی‌ان
۸. هگزاکلروسیکلوپنتادی‌ان
۹. ۲-کلرونفتالین
۱۰. ۱-کلرونفتالین
۱۱. هگزاکلروبنزن

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 min

ستون: ۳۰m×۰/۵۳ mm I.D.
پوشش: DB_۲۱۰ ، ۱/۰ µm
دما: ۸۵°C تا ۱۷۵°C
با سرعت ۱۰°C/ min(FID)
سرعت جریان: هلیم، ۱۰ mL/min

(د)

**شکل ۲۷-۱۰.** کروماتوگرامهای نوعی از ستونهای لوله‌ای باز اندودشده با (الف) پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، (ب) ٪۵ فنیل پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، (ج) ٪۵۰ فنیل پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، (د) ٪۵۰ تری فلوئوروپروپیل پلی‌دی‌متیل سیلوکسان، (هـ) پلی‌اتیلن گلیکول، و (و) ٪۵۰ سیانو پروپیل پلی‌دی‌متیل سیلوکسان

# ۲۷ ب. کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا

ستونهای کروماتوگرافی ـ مایع اولیه، لوله‌های شیشه‌ای با قطرهای تقریبی ۱۰ تا ۵۰ mm بودند که ذرات جامد فاز ساکن را با طولهای ۵۰ تا ۵۰۰ cm نگه می‌داشتند. برای اطمینان از برقراری سرعت جریانهای منطقی، اندازهٔ ذرات جامد را بزرگتر از ۱۵۰ تا ۲۰۰ $\mu$m نگه می‌داشتند؛ حتی در این صورت نیز سرعت جریانها در بهترین حالت، چند دهم میلی‌لیتر بر دقیقه بود. تلاشهای انجام‌شده به منظور سرعت بخشیدن به این روش کلاسیک با کاربرد خلأ یا فشار مؤثر واقع نشد، زیرا افزایش سرعت جریانها با افزایش در ارتفاع بشقابکها و کاهش بازدهی ستون همراه بود.

در ابتدای توسعه کروماتوگرافی مایع مشخص شد که کاهش چشمگیر ارتفاع بشقابکها می‌تواند با کاهش اندازهٔ ذرات پرکننده همراه باشد. مع‌هذا، تا اواخر دهه ۱۹۶۰ فن‌آوری تولید و استفاده از مواد پرکننده با قطرهای بسیار کوچک ۵ تا ۱۰ $\mu$m هنوز ابداع نشده بود. این فن‌آوری به دستگاههای پیچیده‌ای نیاز داشت که با دستگاههای ساده ماقبل آنها تفاوت قابل ملاحظه‌ای داشتند. نام *کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا* (HPLC) اغلب به این منظور به‌کار می‌رود که این روشهای جدیدتر را از روشهای قبلی که هنوز برای مقاصد تهیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند متمایز سازد [۸ تا ۱۱].

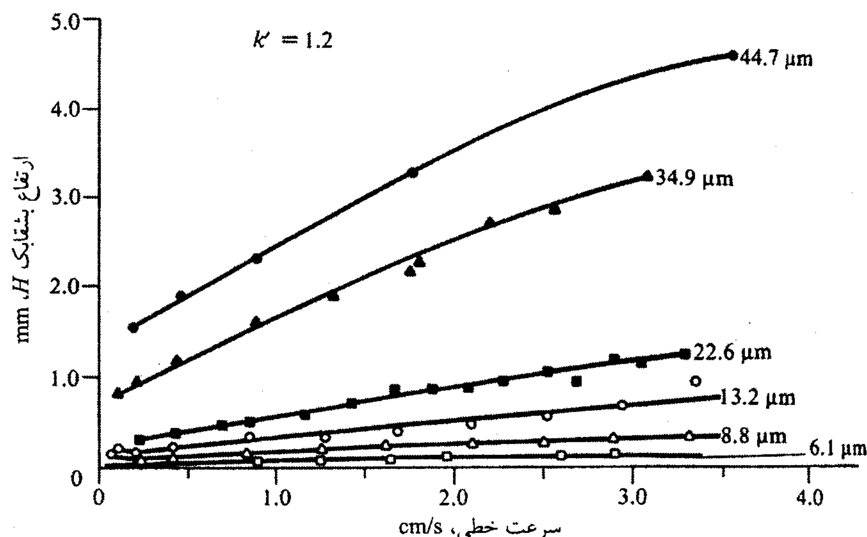
بازدهی بهبود یافتهٔ ستون که می‌تواند با ذرات کوچکتر به دست آید در شکل ۲۷ـ۱۱ نشان داده شده است. جالب توجه است که در هیچ‌یک از این نمودارها نقطه مینیمم نشان داده شده در شکل ۲۶ـ۹ الف ملاحظه نمی‌شود. دلیل این تفاوت آن است که نفوذ در مایعات خیلی کمتر از گازهاست؛ در نتیجه، اثر آن بر روی ارتفاع بشقابکها فقط در سرعت جریانهای خیلی کم مشاهده می‌شود.

## ۲۷ ب ـ ۱. دستگاه

برای دستیابی به سرعت جریانهای منطقی با مواد پرکنندهٔ به ابعاد ۳ تا ۱۰ $\mu$m که در کروماتوگرافی مایع جدید متداول‌اند، به فشارهای پمپ چند صد اتمسفر نیاز است. در نتیجهٔ استفاده از این فشارهای بالا، تجهیزات کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا به میزان قابل ملاحظه‌ای پیچیده‌تر و گرانتر از تجهیزاتی است که در دیگر انواع کروماتوگرافی با آنها سر و کار داریم. نموداری نوعی از اجزای مهم یک دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا در شکل ۲۷ـ۱۲ نشان داده شده است.

### مخازن فاز متحرک و سیستمهای کنترل حلال

دستگاه جدید HPLC به یک یا چند مخزن شیشه‌ای و یا فولاد زنگ‌نزن مجهز است که هر یک محتوی ۵۰۰ mL یا بیشتر از حلال است. این مخازن اغلب به منظور خروج گازهای حل‌شده و




**شکل ۲۷ـ۱۱.** اثر اندازهٔ ذرات پرکننده و سرعت جریان بر ارتفاع بشقابک در کروماتوگرافی مایع. ابعاد ستون: ۲٫۴ mm × ۳۰ cm، مادهٔ حل‌شده: N، N ـدی اتیل ـ n ـآمینوآزوبنزن. فاز متحرک: مخلوط هگزان، متیلن کلرید، ایزو پروپیل الکل [۱۲]

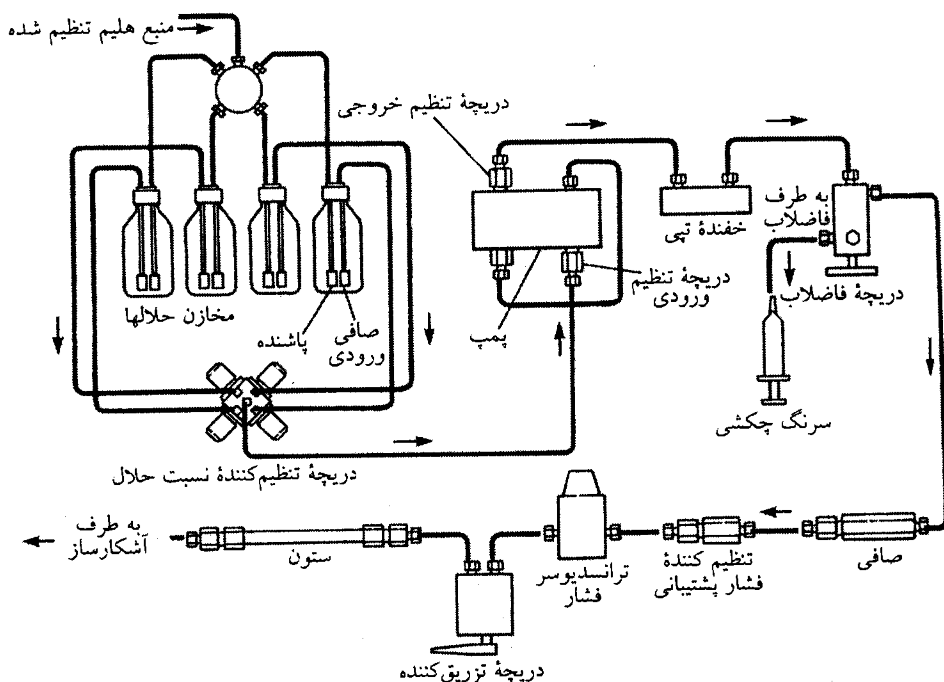
گرد و غبار از مایعات به وسایلی مجهزند. اولی در ستون حباب ایجاد می‌کند و در نتیجه موجب پهن‌شدگی نوار می‌شود؛ به علاوه، هم حبابها و هم گرد و غبار در عملکرد آشکارساز تداخل می‌کنند. گاززداها ممکن است شامل یک سیستم پمپ خلأ، یک سیستم تقطیر، وسیله‌ای برای گرمادادن و همزدن، یا همان‌طور که در شکل ۲۷ـ۱۲ نشان داده شده است، یک سیستم برای پاشش باشند که در آن گازهای حل شده به وسیلهٔ حبابهای ریز یک گاز بی‌اثری که در فاز متحرک انحلال‌پذیر نیست خارج می‌شوند.

---

**پاشش فرایندی است که در آن گازهای حل‌شده به وسیله حبابهای یک گاز بی‌اثر و نامحلول از حلال خارج می‌شوند.**

---

شویش با یک حلال تک با ترکیب ثابت را *تک‌توانی* می‌نامند. در *شویش شیبی*، دو (یا گاه چند) سیستم حلال که قطبیت آنها تفاوت قابل ملاحظه‌ای با یکدیگر دارد، به‌کار برده می‌شود. نسبت دو حلال به طریق برنامه‌ریزی شده‌ای، گاه به طور پیوسته و گاه طی مراحلی تغییر داده می‌شود. همان‌طور که برنامه‌ریزی دما به کروماتوگرافی گازی کمک می‌کند، شویش شیبی




**شکل ۲۷ـ۱۲.** نمای یک دستگاه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا

کارایی جداسازی را بهبود می‌بخشد. دستگاههای جدید کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا اغلب به شیرهای تناسبی مجهزند که مایعات را از دو یا چند مخزن با سرعتهایی که به طور پیوسته تغییر می‌کنند وارد می‌سازند (شکل ۲۷ـ۱۲).

---

**شویش تک توانی در HPLC روشی است که در آن ترکیب حلال ثابت باقی می‌ماند.**

**شویش شیبی در HPLC روشی است که در آن ترکیب حلال به‌طور پیوسته یا طی مراحلی تغییر داده می‌شود.**

---

### سیستمهای پمپ‌کننده

نیازمندیهای پمپهای کروماتوگرافی مایع سخت‌اند و عبارت‌اند از: (۱) تولید فشارهای تا psi (lb/in$^2$) ۶۰۰۰؛ (۲) خروجی عاری از تپ؛ (۳) سرعت جریانهایی در گسترهٔ ۰٫۱ تا ۱۰ mL/min؛ (۴) تکرارپذیری جریان از ۰٫۵٪ نسبی یا بهتر؛ و (۵) مقاومت در برابر خوردگی به وسیلهٔ انواع حلالها.

باید توجه کرد که فشارهای زیاد تولیدشده به وسیلهٔ پمپهای کروماتوگرافی مایع خطر انفجار ندارند، زیرا مایعات خیلی تراکم پذیر نیستند. بنابراین، گسستگی در یک جزء فقط موجب نشت حلال می‌شود. مطمئن شوید که چنین نشتی خطر آتش‌سوزی به همراه نداشته باشد.

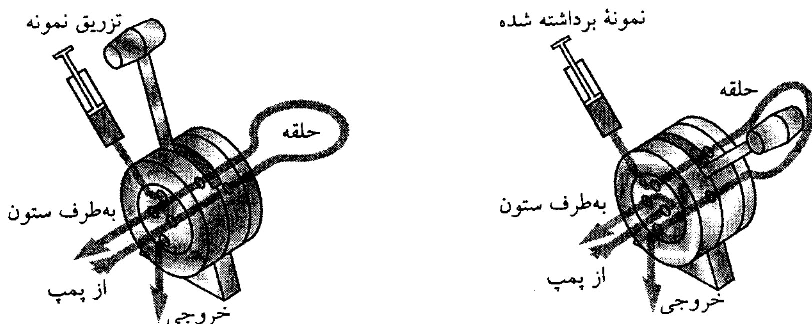
## سیستمهای تزریق نمونه

پرکاربردترین روش واردکردن نمونه در کروماتوگرافی مایع مبتنی بر حلقه‌های نمونه‌بردار است که در شکل ۲۷ـ۱۳ نشان داده شده است. این وسایل اغلب یک قسمت کامل از دستگاه کروماتوگرافی مایع جدیدند و حلقه‌های تعویض پذیری دارند که انتخاب اندازهٔ نمونه را در گسترهٔ از ۵ تا $500\,\mu L$ ممکن می‌سازند. تکرارپذیری تزریقها با یک حلقهٔ نمونه‌بردار نوعی چند دهم درصد نسبی است.

## ستونهای تجزیه‌ای

طول اکثر ستونهای کروماتوگرافی مایع در گسترهٔ ۱۰ تا ۳۰ cm است. معمولاً، ستونها راست هستند و هرگاه به طولهای بیشتری نیاز باشد، با متصل‌کردن دو یا چند ستون به یکدیگر این کار انجام می‌شود. قطر داخلی ستونهای مایع اغلب ۴ تا ۱۰ mm، اندازهٔ متداول ذرات مواد پرکنندهٔ ۳، ۵ و $10\,\mu m$ است. شاید، در حال حاضر، متداولترین ستون برای استفاده ستونی است که طول آن ۲۵ cm، قطر داخلی آن ۴٫۶ mm و با ذرات $5\,\mu m$ پرشده است. ستونهایی از این نوع شامل ۴۰۰۰۰ تا ۶۰۰۰۰ بشقابک / متر است.

اخیراً سازندگان؛ ستونهای پرسرعت با عملکرد بالایی تولید کرده‌اند که در مقایسه با ستونهای تشریح‌شدهٔ قبلی ابعاد کوچکتری دارند [۱۴ تا ۱۶]. چنین ستونهایی ممکن است قطرهای داخلی در گسترهٔ ۱ تا ۴٫۶ mm داشته و با ذرات ۳ تا $5\,\mu m$ پر شده باشند. اغلب، طول




**شکل ۲۷ـ۱۳.** یک حلقه نمونهٔ بردار برای کروماتوگرافی مایع

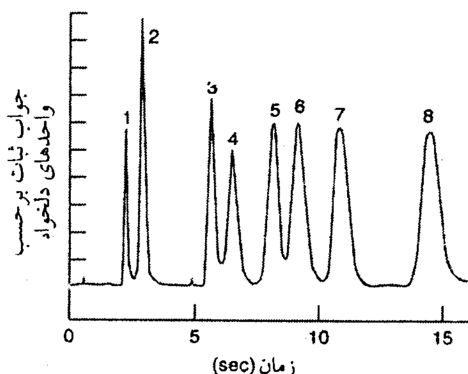
آنها کوتاه و در حدود ۳ تا ۷٫۵ cm است. چنین ستونهایی تا متر / بشقابک ۱۰۰۰۰۰ دارند و از مزایای سرعت و مصرف حداقل حلال برخوردارند. خاصیت اخیر از اهمیت قابل ملاحظه‌ای برخوردار است، زیرا حلالهای بسیار خالصی که برای کروماتوگرافی مایع مورد نیازند و پس از استفاده دور ریخته می‌شوند بسیار گران‌اند. سرعتی که در آن یک جداسازی می‌تواند روی این نوع ستون انجام شود در شکل ۲۷-۱۴ نشان داده شده است. در اینجا، هشت جزء از انواع مختلف، در حدود ۱۵s جداسازی شده است. طول ستون ۴cm، قطر داخلی آن ۴ mm و با ذرات ۳μm پرشده است.

## ستونهای محافظ

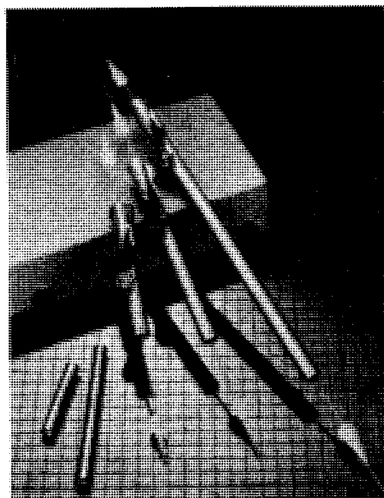
اغلب یک ستون محافظ کوتاه قبل از ستون تجزیه‌ای قرار می‌گیرد تا عمر ستون تجزیه‌ای را با حذف مواد ذره‌ای و آلاینده‌ها از حلالها افزایش دهد. علاوه بر این، درکروماتوگرافی مایع ـ مایع، ستون محافظ برای سیرکردن فاز متحرک با فاز ساکن به‌کار می‌رود، به طوری که اتلاف این حلال از ستون تجزیه‌ای به حداقل برسد. ترکیب مواد پرکننده ستون محافظ باید مشابه ستون تجزیه‌ای باشد؛ اما اندازهٔ ذرات معمولاً بزرگتر است تا افت فشار به حداقل برسد.

## دماپای ستون

برای بسیاری از کاربردها، به کنترل دقیق دمای ستون نیازی نیست و ستونها در دمای اتاق به‌کار برده می‌شوند. به هرحال، اغلب، با ثابت نگه‌داشتن دماهای ستون تا چند دهم درجه سلسیوس،




**شکل ۲۷-۱۴.** جداسازی تک توانی سریع، ابعاد ستون: طول ۴ cm i.d.؛ ۴ cm ر۰؛ پرکننده: اسپریسورب ۳μm؛ فاز متحرک: ۴٫۱٪ اتیل استات در $n$ـهگزان. ترکیبات: (۱) $p$-زایلن، (۲) آینسول، (۳) بنزیل استات، (۴) دی‌اکتیل فتالات، (۵) دی‌پنتیل فتالات، (۶) دی‌بوتیل فتالات، (۷) دی‌پروپیل فتالات، (۸) دی‌اتیل فتالات [۱۷]



سه ستون HPLC

کروماتوگرامهای بهتری حاصل می‌شود. اکثر دستگاههای تجاری جدید، هم‌اکنون به گرمکنهای ستونی مجهزند که دماهای ستون را تا چند دهم درجه، از دمای اتاق تا ۱۵۰ °C کنترل می‌کنند. همچنین ستونها ممکن است به منظور کنترل دقیق دما به ژاکتهای آبی که از یک حمام با دمای ثابت تغذیه می‌شوند، مجهز باشند.

## آشکارسازها

برای کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا هیچ سیستم آشکارساز عمومی با حساسیت زیاد، مانند آنچه که برای کروماتوگرافی گازی در دسترس است، موجود نیست. بنابراین، سیستم به‌کار رفته به ماهیت نمونه بستگی دارد. بعضی از آشکارسازهای متداول و خواص آنها در جدول ۲۷-۳ فهرست شده است.

پرکاربردترین آشکارساز برای کروماتوگرافی مایع براساس جذب تابش فرابنفش یا مرئی قرار دارد شکل (۲۷-۱۵ راببینید). نورسنجها و طیف نورسنجهایی که به‌ویژه برای استفاده با ستونهای کروماتوگرافی طراحی شده‌اند از منابع تجاری در دسترس‌اند. اولی، اغلب از خطوط ۲۵۴ و nm ۲۸۰ - یک منبع نوری جیوه استفاده می‌کند، زیرا بسیاری از گروههای عاملی آلی در این ناحیه جذب دارند. منابع دوتریم یا رشتهٔ تنگستن با صافیهای تداخلی نیز وسیلهٔ ساده‌ای را برای آشکارسازی گونه‌های جاذب فراهم می‌کنند. بعضی از دستگاههای جدید به چرخهای صافی مجهزند که شامل چند صافی تداخلی است که می‌تواند به‌سرعت در جای خود قرار گیرد.

جدول ۲۷ـ۳ عملکرد آشکارسازهای HPLC

| آشکارساز HPCl | دسترسی تجاری | LOD جرمی (آشکارسازهای تجاری)[الف] | LOD جرمی (بهترین حالت)[ب] |
|---|---|---|---|
| جذبی | بله[ج] | ۱۰۰ pg تا ۱ ng | ۱ pg |
| فلوئورسانی | بله[ج] | ۱ تا ۱۰ pg | ۱۰ fg |
| الکتروشیمیایی | بله[ج] | ۱۰ pg تا ۱ ng | ۱۰۰ fg |
| ضریب شکست | بله | ۱۰۰ ng تا ۱ μg | ۱۰ ng |
| رسانندگی | بله | ۵۰۰ pg تا ۱ ng | ۵۰۰ ng |
| طیف‌بینی جرمی | بله | ۱۰۰ pg تا ۱ ng | ۱ pg |
| FT-IR | بله | ۱ μg | ۱۰۰ ng |
| پراکندگی نور | بله | ۱۰ μg | ۵۰۰ ng |
| فعالیت نوری | خیر | — | ۱ ng |
| گزینش عنصر | خیر | — | ۱۰ ng |
| فوتویونش | خیر | — | ۱ pg تا ۱ ng |

(الف) LOD (حد آشکارسازی) جرمی برای جرم تزریق‌شده‌ای که علامتی معادل پنج برابر نوفهٔ $\sigma$ به دست می‌دهد با استفاده از وزن مولی ۲۰۰ g/mol، حجم تزریقی ۱۰μL برای HPLC معمولی یا ۱μL برای HPLC با ستونهای میکرو محاسبه می‌شود.

(ب) تعریف همانند مورد (الف)، اما حجم تزریقی معمولاً کمتر است.

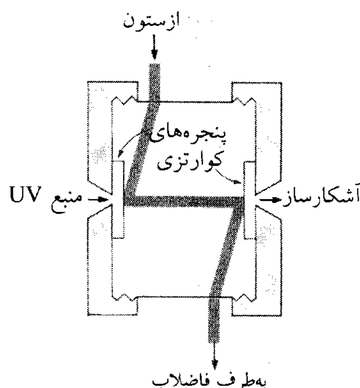
(ج) برای HPLC با ستونهای میکرو نیز به طور تجاری در دسترس است.

آشکارسازهای طیف نورسنجی به میزان قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با نورسنجها چند کاره‌ترند و همچنین به طور وسیعی در دستگاههای با عملکرد بالا استفاده می‌شوند.

آشکارساز دیگری که کاربرد قابل توجهی یافته است براساس تغییر در ضریب شکست حلال که به وسیلهٔ مولکولهای آنالیت ایجاد می‌شود؛ استوار است. برخلاف اکثر آشکارسازهای دیگری که در جدول ۲۷ـ۳ فهرست شده‌اند، شناساگر ضریب شکست به جای گزینشی‌بودن، عمومی است و به وجود همهٔ ترکیبات حل‌شده جواب می‌دهد.

## ۲۷ ب ـ ۲. کروماتوگرافی تقسیمی با عملکرد بالا

کروماتوگرافی تقسیمی بیشترین کاربرد را در مقایسه با سایر روشهای کروماتوگرافی مایع دارد. این فن را می‌توان به کروماتوگرافی *مایع ـ مایع* و *فاز مایع پیوندشده* نیز تقسیم کرد. تفاوت بین این دو، در روشی است که به وسیله آن فاز ساکن بر روی ذرات تکیه‌گاه مواد پرکننده نگه‌داشته




**شکل ۲۷ـ۱۵.** یک آشکارساز UV برای HPLC

می‌شود. در کروماتوگرافی مایع ـ مایع، بازداری به وسیلهٔ جذب سطحی فیزیکی صورت می‌گیرد، در حالی‌که در فاز پیوندی پیوندهای کووالانسی درگیرند. کروماتوگرافی تقسیمی اولیه منحصراً از نوع مایع ـ مایع بود؛ اما در حال حاضر، روشهای فاز پیوندی برتری دارند و جداسازیهای مایع ـ مایع به کاربردهای خاص معینی محدود می‌شوند.

---

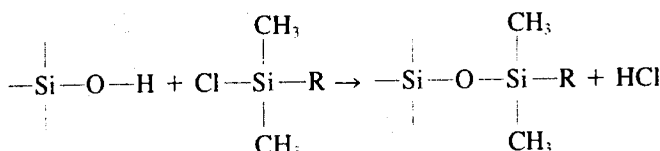
**در کروماتوگرافی تقسیمی مایع ـ مایع، فاز ساکن حلالی است که به وسیله جذب سطحی فیزیکی روی سطح ذرات پرکننده در جای خود نگه‌داشته می‌شود.**

**در کروماتوگرافی تقسیمی مایع ـ فاز پیوندی، فاز ساکن یک گونهٔ آلی است که با پیوندهای شیمیایی به سطح ذرات پرکننده متصل شده است.**

---

### پرکننده‌های فاز پیوندی

اکثر مواد پرکننده فاز پیوندی به وسیلهٔ واکنش یک کلرو سیلان آلی با گروههای OH– که روی سطح ذرات سیلیس توسط آبکافت در هیدروکلریک اسید رقیق و داغ تشکیل می‌شوند، تهیه می‌گردند. محصول یک سیلوکسان آلی است. واکنش برای چنین مکان SiOH روی سطح یک ذره را می‌توان به صورت زیر نوشت



$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-H + Cl-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}}-R \rightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{CH_3}{\overset{|}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{Si}}}-R + HCl$$

که R اغلب یک زنجیر راست گروه اکتیل ـ یا اکتیل‌دسیل است. سایر گروههای عاملی آلی که به سطوح سیلیس پیوند شده‌اند عبارت‌اند از آمینهای آلیفاتیک، اترها و نیتریلها و همچنین هیدروکربنهای آروماتیک. بنابراین، قطبهای متنوعی برای فاز ساکن پیوندی در دسترس است.

مواد پرکنندهٔ فاز پیوندی در مقایسه با فازهای ساکن نگهداشته‌شده به طریق فیزیکی، از مزیت پایداری بسیار بیشتری برخوردارند. با دومی، به دلیل اینکه فاز ساکن به‌تدریج در فاز متحرک حل می‌شود، به پوشش مجدد متناوب سطوح جامد نیاز است. علاوه بر این، شویش شیبی با مواد پرکنندهٔ مایع ـ مایع عملی نیست، زیرا مجدداً مایع تثبیت شده به‌کندی در فاز متحرک حل می‌شود. عیب اصلی مواد پرکننده فاز پیوندی، ظرفیت نمونهٔ تا اندازه‌ای محدود آنهاست.

## مواد پرکننده فاز نرمال و معکوس

با دو نوع کروماتوگرافی تقسیمی سر و کار داریم. کار اولیه در کروماتوگرافی مایع براساس فازهای ساکن شدیداً قطبی مانند تری‌اتیلن گلیکول یا آب و یک حلال نسبتاً غیرقطبی مانند هگزان یا $i$ـ پروپیل‌اتر که به عنوان فاز متحرک به‌کار می‌رفتند قرار داشت. بنا به دلایل تاریخی، امروزه این نوع کروماتوگرافی، *کروماتوگرافی فاز ـ نرمال* نامیده می‌شود.

در *کروماتوگرافی فاز معکوس*، فاز ساکن غیرقطبی و اغلب یک هیدروکربن و فاز متحرک یک حلال نسبتاً قطبی (مانند آب، متانول یا استونیتریل) است [۱۹]. در کروماتوگرافی فاز نرمال، جزء با کمترین قطبیت ابتدا شوییده می‌شود؛ بنابراین *افزایش* قطبیت فاز متحرک زمان شویش را *کاهش* می‌دهد. در مقابل، در روش فاز ـ معکوس، قطبی‌ترین جزء ابتدا شوییده می‌شود و *افزایش* قطبیت فاز متحرک زمان شویش را *افزایش* می‌دهد.

---

**در کروماتوگرافی تقسیمی فاز ـ نرمال، فاز ساکن قطبی و فاز متحرک غیرقطبی است. در کروماتوگرافی تقسیمی فاز ـ معکوس، قطبیت این فازها برعکس است.**

**در کروماتوگرافی فاز ـ نرمال، آنالیت با حداقل قطبیت ابتدا شوییده می‌شود. در کروماتوگرافی فاز ـ معکوس، آنالیت با کمترین قطبیت در آخر شوییده می‌شود.**

---

تخمین زده می‌شود که در حال حاضر بیش از سه چهارم جداسازیهای HPLC با پرکننده‌های اکتیل ـ یا اکتادسیل سیلوکسان پیوندی فاز معکوس انجام می‌شود. در چنین مواردی، گروههای هیدروکربنی با زنجیر طویل به موازات یکدیگر و عمود بر سطح ذره مرتب می‌شوند که یک سطح هیدروکربنی، غیرقطبی با ساختار برس مانند را در اختیار می‌گذارند. فاز متحرک مورد

استفاده با این پرکننده‌ها اغلب محلول آبی محتوی غلظتهای مختلفی از حلالهایی مانند متانول، استونیتریل یا تتراهیدروفوران است.

## انتخاب فازهای متحرک و ساکن

کروماتوگرافی تقسیمی موفقیت آمیز به توازن مناسب نیروهای بین مولکولی سه عامل درگیر در فرایند جداسازی، یعنی حل‌شده، فاز متحرک و فاز ساکن نیاز دارد. این نیروهای بین مولکولی به طور کیفی بر حسب قطبیت نسبی که هر یک از سه واکنش دهنده دارد، توصیف می‌شوند (برای قطبیتهای نسبی گروههای عاملی آلی یادداشت حاشیه صفحهٔ ... را ببینید).

به عنوان یک قاعدهٔ، اکثر جداسازیهای کروماتوگرافی به وسیله جوربودن قطبیت آنالیت با قطبیت فاز ساکن حاصل می‌شود؛ لذا فاز متحرکی که قطبیت بسیار متفاوتی دارد به‌کار می‌رود. این روش کار معمولاً موفقتر از روشی است که در آن قطبیت آنالیت و فاز متحرک جورند امّا با قطبیت فاز ساکن تفاوت دارند؛ در این حالت، اغلب فاز ساکن نمی‌تواند به طور موفقیت‌آمیزی برای اجزای نمونه رقابت کند. بنابراین، زمان بازداری برای کاربردهای عملی خیلی کوتاه است. در حد دیگر، موقعیت طوری است که قطبیت آنالیت و فاز ساکن شباهت خیلی زیادی دارد؛ در این حالت زمانهای بازداری به طور غیرعادی زیاد می‌شوند.

---

**در کروماتوگرافی جذب سطحی، گونه‌های آنالیت بر روی سطح مواد پرکننده قطبی جذب می‌شوند.**

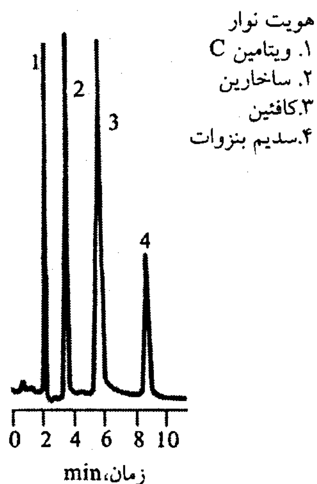
---

## کاربردها

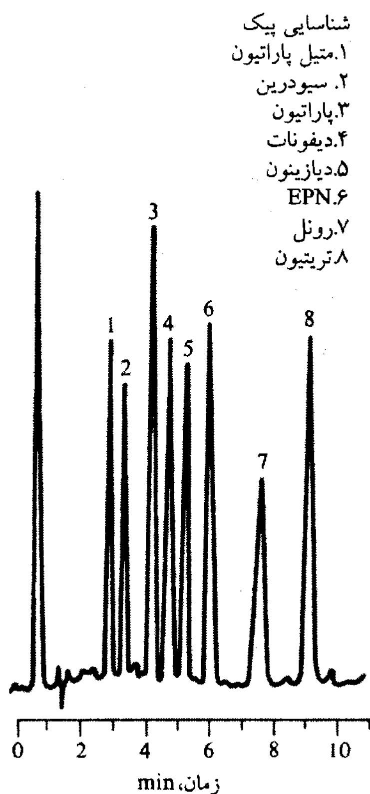
کاربردهای نوعی کروماتوگرافی تقسیمی فاز پیوندی در شکلهای ۲۷ـ۱۶ و ۲۷ـ۱۷ نشان داده شده است. تنوع نمونه‌هایی که این فن برای آنها اعمال‌پذیر است نیز در جدول ۲۷ـ۴ نشان داده شده است.

**جدول ۲۷ـ۴** کاربردهای نوعی کروماتوگرافی تقسیمی با عملکرد بالا

| رشته | مخلوطهای نوعی |
|---|---|
| دارویی | آنتی‌بیوتیکها، داروهای مسکن، استروییدها، ضد دردها |
| زیست‌شیمیایی | آمینواسیدها، پروتئینها، کربوهیدراتها، لیپیدها |
| محصولات غذایی | شیرین‌کننده‌های مصنوعی، ضداکسنده‌ها، افلاتوکسینها، افزودنیها |
| مواد شیمیایی صنعتی | آروماتیکهای متراکم، پاک‌کننده‌ها، مواد منفجره، رنگها |
| آلاینده‌ها | آفت‌کشها، علف‌کشها، فنولها، PCBs |
| شیمی مواد سمی | داروها، مواد سمی، الکل خون، مواد مخدر |
| داروهای بالینی | اسیدهای صفراوی، متابولیتهای دارویی، استخراجهای اوره، استروژنها |




**شکل ۲۷ـ۱۶.** کروماتوگرام فاز پیوندی مایع برای افزودنیهای نوشابهٔ شیرین. پرکننده: پرکنندهٔ سیانوی قطبی. شویش تک توانی با آب ٪۹۴ / HOAC ٪۶




**شکل ۲۷ـ۱۷.** کروماتوگرام فاز پیوندی مایع حشره‌کشهای فسفاته آلی. پرکننده: C8 غیرقطبی. شویش شیبی: $H_2O$ ٪۶۷ / $CH_3OH$ ٪۳۳ تا $H_2O$ ٪۸۰ / $CH_3OH$ ٪۲۰

## ۲۷ ب ـ ۳. کروماتوگرافی جذب سطحی با عملکرد بالا

تمام کارهای اولیه در کروماتوگرافی براساس جذب سطحی گونه‌های آنالیت بر روی سطح یک جامد قرار داشت، روشی که در آن فاز ساکن، سطح یک جامد قطبی بسیار ریز است. با چنین مواد پرکننده‌ای، آنالیت با فاز متحرک برای مکانهای روی سطوح مواد پرکننده رقابت می‌کند و بازداری در نتیجهٔ نیروهای جذب سطحی صورت می‌گیرد.

### فازهای ساکن و متحرک

سیلیس و آلومین بسیار ریز تنها فازهای ساکنی‌اند که برای کروماتوگرافی جذب سطحی کاربرد زیادی دارند. سیلیس به دلیل ظرفیت نمونه بیشتر و گسترهٔ وسیعتر شکلهای استفادهٔ آن، برای اکثر کاربردها (امّا نه همهٔ آنها) ترجیح داده می‌شود. مشخصات جذب سطحی دو ماده به موازات یکدیگر است. برای هر دو، زمان بازداری با افزایش قطبیت آنالیت طولانی‌تر می‌شود.

در کروماتوگرافی جذب سطحی، تنها متغیری که بر ضریب تقسیم آنالیتها اثر می‌کند ترکیب فاز متحرک است (بر عکس کروماتوگرافی تقسیمی که قطبیت فاز ساکن نیز می‌تواند تغییر داده شود). خوشبختانه تغییرات بسیار زیاد در بازداری و بنابراین در تفکیک با تغییرات در سیستم حلال همراه است وفقط به‌ندرت یک فاز متحرک مناسب غیرقابل دستیابی است.

### کاربردهای کروماتوگرافی جذب سطحی

در حال حاضر، HPLC مایع ـ جامد برای جداسازی ترکیبات آلی نسبتاً غیرقطبی نامحلول در آب با وزن مولکولی کمتر از حدود ۵۰۰۰ به‌طور وسیعی مورد استفاده واقع می‌شود. قدرت منحصر به فرد کروماتوگرافی جذب سطحی، توانایی آن برای جداسازی مخلوطهای ایزومری مانند مشتقات بنزن استخلافی در موقعیت متا و پاراست.

## ۲۷ ب ـ ۴. کروماتوگرافی تعویض یون با عملکرد بالا

در بخش ۲۵ ب بعضی از کاربرد رزینهای تعویض یونی را برای جداسازیهای تجزیه‌ای شرح دادیم. علاوه بر این، این مواد به عنوان فاز ساکن برای کروماتوگرافی مایع مفیدند، جایی که برای جداسازی گونه‌های باردار به‌کار می‌روند [۲۰ تا ۲۲]. در اکثر موارد، از اندازه‌گیریهای رسانندگی برای آشکارسازی شوینده‌ها استفاده می‌شود.

در حال حاضر دو نوع کروماتوگرافی یونی *براساس فرونشاننده* و *تک‌ستونی* مورد استفاده قرار می‌گیرد. تفاوت آنها در روش به‌کار رفته برای جلوگیری از تداخل رسانندگی الکترولیت شوینده، با اندازه‌گیری رسانندگی آنالیتهاست.

## کروماتوگرافی یونی بر اساس فرونشاننده

آشکارسازهای رسانندگی بسیاری از خواص آشکارساز ایده‌آل رادارند. این آشکارسازها می‌توانند بسیار حساس باشند، برای گونه‌های باردار عمومی‌اند و به عنوان یک قاعدهٔ کلی، به طریق قابل پیش‌بینی به تغییرات غلظت جواب می‌دهند. علاوه بر این، کار با چنین آشکارسازهایی ساده است، ساخت و نگهداری آنها ارزان است، به‌سادگی کوچک ساخته می‌شوند و به سرویس طولانی و بدون مشکل نیاز دارند. تنها محدودیت کاربرد آشکارسازهای رسانندگی که کاربرد عمومی آنها را برای کروماتوگرافی یونی تا اواسط دهه ۱۹۷۰ به تأخیر انداخت به غلظتهای زیاد الکترولیت مورد نیاز برای شویش اکثر یونهای آنالیت در یک زمان معقول مربوط بود. در نتیجه، رسانندگی اجزای فاز متحرک تمایل دارند تا رسانندگی یونهای آنالیت را بپوشاند و لذا به میزان زیادی حساسیت آشکارساز راکاهش دهد.

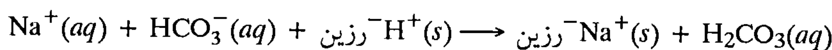
در سال ۱۹۷۵، مسئله ناشی رسانش زیاد شوینده‌ها با واردکردن یک ستون *فرونشانندهٔ شوینده* که بلافاصله پس از ستون تبادل یونی قرار می‌گرفت، حل شد [۲۳]. ستون فرونشاننده با یک رزین تبادل یونی ثانوی پر می‌شود که به طور مؤثری یونهای حلال شوینده را بدون متأثرکردن رسانندگی یونهای آنالیت به یک گونهٔ مولکولی با یونش محدود تبدیل می‌کند. مثلاً، هنگامی‌که کاتیونها جداسازی و اندازه‌گیری می‌شوند، هیدروکلریک اسید به عنوان واکنشگر شوینده انتخاب می‌شود و ستون فرونشاننده یک رزین تبادل آنیونی در شکل هیدروکسیدی است. محصول واکنش بین شوینده و فرونشاننده، آب است:



$$H^+(aq) + Cl^-(aq) + \text{رزین}^+OH^-(s) \longrightarrow \text{رزین}^+Cl^-(s) + H_2O$$

کاتیونهای آنالیت به وسیله این ستون دوم بازداری نمی‌شوند.

برای جداسازی آنیونها، مواد پرکننده فرونشاننده به شکل اسیدی یک رزین تبادل کاتیونی است و سدیم بی‌کربنات یا کربنات عامل شوینده است. واکنش در فرونشاننده چنین است



$$Na^+(aq) + HCO_3^-(aq) + \text{رزین}^-H^+(s) \longrightarrow \text{رزین}^-Na^+(s) + H_2CO_3(aq)$$

کربنیک اسید عمدتاً تفکیک نشده، سهم قابل ملاحظه‌ای در رسانندگی ندارد.

## کروماتوگرافی یونی تک ستونی

اخیراً، تجهیزاتی برای کروماتوگرافی یونی به طور تجاری در دسترس قرارگرفته است که در آنها هیچ ستون فرونشاننده‌ای مورد استفاده قرار نمی‌گیرد. این روش به تفاوتهای کوچک در رسانندگی بین یونهای نمونه شوییده و یونهای شویندهٔ غالب بستگی دارد. برای تقویت این تفاوتها، تبادلگرهای با

ظرفیت کم که شویش با محلولهای شویندهٔ رقیق را ممکن می‌سازند، به‌کار برده می‌شوند. علاوه بر این، شوینده‌هایی که رسانایی هم‌ارز آنها پایین است، انتخاب می‌شوند [۲۴ و ۲۵].

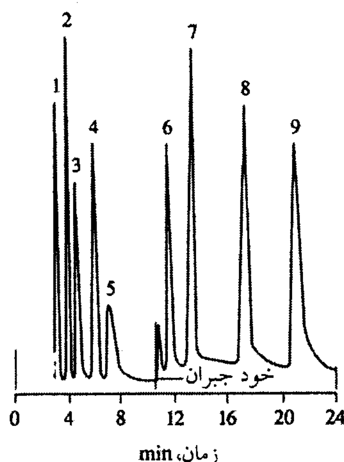
کروماتوگرافی یونی تک ستونی از این مزیت برخوردار است که به تجهیزات خاص برای فرونشانندگی نیازی ندارد. مع‌ذالک، این روش در مقایسه با روشهای با ستون فرونشاننده، برای اندازه‌گیری آنیونها تا اندازه‌ای حساسیت کمتری دارد.

## کاربردها

دو کاربرد کروماتوگرافی یونی مبتنی بر ستون فرونشاننده و آشکارسازی رسانایی‌سنجی در شکلهای ۲۷ـ۱۸ و ۲۷ـ۱۹ نشان داده شده است. در هر مورد، یونها با غلظتهایی در گسترهٔ قسمت در میلیون موجود بودند. این روش به‌ویژه برای تجزیهٔ آنیونی مهم است.

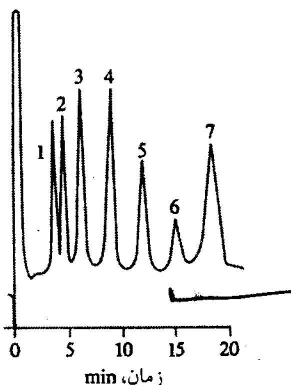
## ۲۷ ب ـ ۵. کروماتوگرافی اندازه طردی با عملکرد بالا

کروماتوگرافی اندازه طردی یا ژلی جدیدترین روش کروماتوگرافی مایع است. این یک فن توانمند است که به‌ویژه برای گونه‌های با وزن مولکولی بالا به‌کار گرفته می‌شود [۲۹].




| | ppm |
|---|---|
| ۱. $Li^{+}$ | ۰/۵ |
| ۲. $Na^{+}$ | ۲ |
| ۳. $NH_4^{+}$ | ۳ |
| ۴. $K^{+}$ | ۳ |
| ۵. مورفولین | ۳۰ |
| ۶. سیکلوهگزیل آمین | ۱۰ |
| ۷. $Mg^{2+}$ | ۱ |
| ۸. $Ca^{2+}$ | ۲ |
| ۹. $Sr^{2+}$ | ۱۰ |

**شکل ۲۷ـ۱۸.** کروماتوگرام یونی مخلوطی از کاتیونها




**شکل ۲۷ـ۱۹.** کروماتوگرام یونی مخلوطی از آنیونها

**نکتهٔ ۲۷ـ۱**

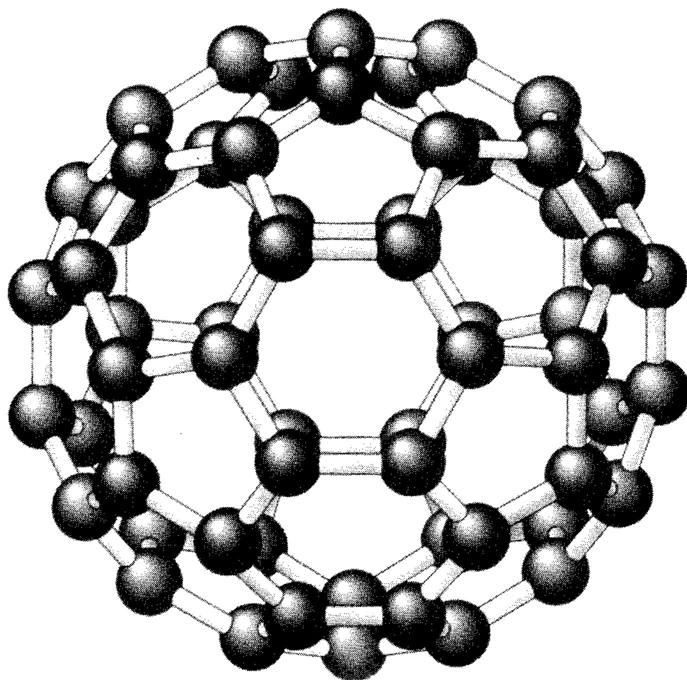
**توپهای باکی: جداسازی فولرنها با روش کروماتوگرافی**

عقیده ما دربارهٔ ماهیت ماده اغلب عمیقاً متأثر از اکتشافات تصادفی است. در سالهای اخیر که هیچ رویدادی به اندازهٔ کشف شانسی مولکول $C_{60}$ با شکل توپ فوتبال، در سال ۱۹۸۵ مورد توجه جامعهٔ علمی و عمومی قرار نگرفته است. این مولکول که در شکل ۲۷ ـ الف نشان داده شده است، عموزاده آن $C_{70}$ و مولکولهای مشابه دیگری که از ۱۹۸۵ به بعد کشف شدند، *فولرنها* یا متداولتر، *توپهای باکی* نامیده می‌شوند [۲۶]. این ترکیبات به افتخار معمار مشهور آر.باکمینستر فولر[1] به این نام خوانده می‌شوند که بسیاری از گنبدهای متشکل از سطوح هندسی راکه ساختار شش‌وجهی / پنج‌وجهی مانند توپهای باکی داشتند، طراحی کرد. از زمان کشف آنها، هزاران گروه از پژوهشگران سراسر دنیا خواص شیمیایی و فیزیکی مختلفی از این مولکولهای بسیار پایدار را مطالعه کرده‌اند. این ترکیبات سومین شکل از چند شکلی کربن علاوه بر گرافیت و الماس را به نمایش می‌گذارند.

تهیه توپهای باکی تقریباً ساده است. هنگامی‌که یک قوس جریان متناوب بین دو الکترود کربن در یک جوّ هلیم گذرا برقرار شود، دورهٔ جمع‌آوری شده از $C_{60}$ و $C_{70}$ غنی

---

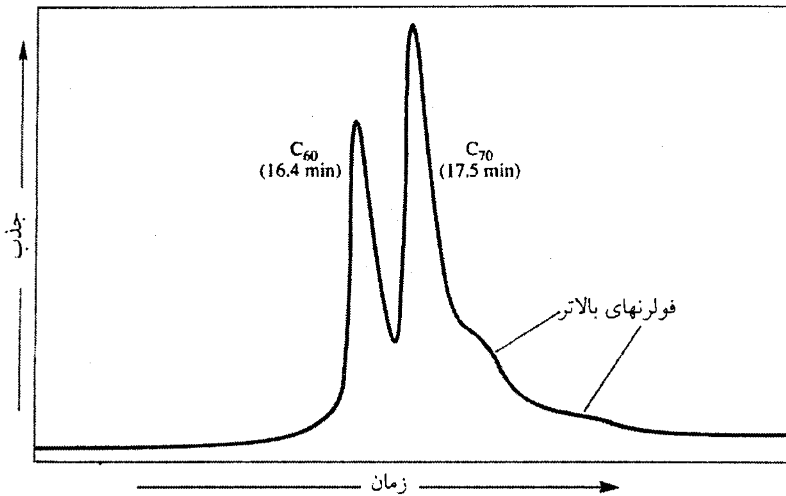
1. R. Buckminster Fuller



**شکل ۲۷ـالف.** فولرن باکمینستر، $C_{60}$

است. هرچند، تهیه آسان است، جداسازی و خالص‌سازی بیش از چند میلی‌گرم $C_{60}$ خسته‌کننده و پرهزینه است. اخیراً، مشاهده شده است که مقادیر نسبتاً زیادی از توپهای باکی را می‌توان با کروماتوگرافی اندازه‌طردی جداسازی کرد [۲۷ و ۲۸]. فولرنها را از دودهٔ تهیه‌شده به طریق بالا استخراج و به یک ستون اولترا ـ استیراژل به ابعاد $19\ mm \times 30\ cm$ و با قطر اولترااستیراژل $500\ Å$ تزریق می‌کنند و از تولوئن به عنوان فاز متحرک و از آشکارسازی مرئی / UV به دنبال جداسازی استفاده می‌کنند. یک کروماتوگرام نوعی در شکل ۲۷ ـ ب نشان داده شده است. پیکها در کروماتوگرام با هویت و زمانهای بازداری آنها مشخص شده است.

توجه داشته باشید که $C_{60}$ قبل از $C_{70}$ و فولرنهای بالاتر، شوییده می‌شود. این برخلاف چیزی است که انتظار داریم؛ کوچکترین مولکول، $C_{60}$، باید قویتر از $C_{70}$ و فولرنهای بالاتر بازداری شود. پیشنهاد شده است که برهم‌کنش بین مولکولهای حل‌شده و ژل، به جای در منافذ ژل، بر روی سطح آن انجام می‌گیرد. از آنجا که $C_{70}$ و فولرنهای بالاتر مساحت سطح بزرگتری در مقایسه با $C_{60}$ دارند، فولرنهای بالاتر روی سطح ژل




**شکل ۲۷ـب.** جداسازی فولرنها

قویتر نگه‌داشته شده و بنابراین پس از $C_{60}$ شوییده می‌شوند. با استفاده از دستگاههای خودگردان، این روش جداسازی را می‌توان برای تهیه چند گرم $C_{60}$ با خلوص ۹۹٫۸٪ از ۵ تا ۱۰ g از مخلوط $C_{60}$ تا $C_{70}$ در یک زمان بیست‌وچهار ساعتی به‌کار برد. سپس این مقادیر $C_{60}$ را می‌توان برای تهیه و مطالعه خواص شیمیایی و فیزیکی مشتقات این شکل جالب و غیرعادی کربن مورد استفاده قرار داد.

مثلاً، $C_{60}$ با فلزات قلیایی، ترکیبات استوکیومتری تشکیل می‌دهد که فرمول عمومی $M_3C_{60}$ را دارند، که در آن M، پتاسیم، روبیدیم یا سزیم است. پژوهشگران دریافته‌اند که این ترکیبات در دماهای زیر ۳۰ K ابر رسانایند. در آینده، این ترکیبات یا ترکیبات مشابه ممکن است به راهیابی به ابر رساناهای فرا دمای کاربردی کمک کنند که به انقلابی در صنایع الکتریکی، الکترونیکی و ارتباطات از راه دور و به صرفه‌جویی زیادی در انرژی منجر می‌شود.

### پرکننده‌ها

مواد پرکننده برای کروماتوگرافی اندازه طردی از ذرات کوچک ($\sim 10\mu m$) سیلیس یا بسپار حاوی شبکه‌ای از منافذ یکنواخت تشکیل شده‌اند که مولکولهای مادهٔ حل‌شده و حلال می‌توانند به درون آنها نفوذ کنند. مولکولها به طور مؤثری در منافذ گیر می‌افتند و از جریان فاز متحرک خارج می‌شوند. متوسط زمان توقف مولکولهای آنالیت به اندازهٔ مؤثر آنها بستگی دارد.

مولکولهایی که به طور قابل ملاحظه‌ای از متوسط اندازهٔ منفذ مادهٔ پرکننده بزرگترند طرد می‌شوند و بنابراین بازداری نمی‌شوند؛ یعنی با سرعت فاز متحرک در ستون حرکت می‌کنند. مولکولهایی که خیلی از منافذ کوچکترند می‌توانند به داخل منافذ نفوذ کنند و بنابراین برای بیشترین زمان محبوس شوند؛ اینها آخرین گونه‌هایی‌اند که شوییده می‌شوند. بین این دو نهایت، مولکولهایی با اندازهٔ متوسط قرار دارند که متوسط نفوذ آنها در منافذ مواد پرکننده به قطر آنها بستگی دارد. جزء به جزء شدنی که در این گروه اتفاق می‌افتد مستقیماً به اندازهٔ مولکولی و تا حدّی به شکل مولکولی وابسته است. توجه داشته باشید که جداسازیهای اندازه طردی با دیگر روشهای کروماتوگرافی از این نظر تفاوت دارند که هیچ برهم‌کنش شیمیایی یا فیزیکی بین آنالیتها و فاز ساکن درگیر نیست. در حقیقت، هر کوششی برای جلوگیری از وقوع چنین برهم‌کنشهایی به عمل می‌آید، زیرا این برهم‌کنشها به کاهش بازدهی ستون منجر می‌شوند.

---

**در کروماتوگرافی اندازه طردی، جزء به جزءشدن مبتنی بر اندازهٔ مولکولی است.**

---

مواد پرکننده اندازه طردی زیادی در بازار موجود است. بعضی برای استفاده با فازهای متحرک آبی، آبدوست‌اند؛ بقیه آبگریزند و با حلالهای آلی غیرقطبی به‌کار می‌روند. کروماتوگرافی مبتنی بر مواد پرکننده آبدوست را گاهی *ژل صافی* می‌نامند، در حالی‌که فنون مبتنی بر مواد پرکنندهٔ آبگریز *ژل تراوایی* نام دارند. برای هر دو نوع مواد پرکننده، منافذ با قطرهای متنوع در دسترس است. معمولاً، یک مادهٔ پرکنندهٔ معین، یک گسترهٔ ۲ تا ۲٫۵ ده برابر از وزن مولکولی را در خود جای می‌دهد. متوسط وزن مولکولی مناسب برای یک ماده پرکننده داده شده ممکن است به کوچکی چند صد و یا به بزرگی چند میلیون باشد.

---

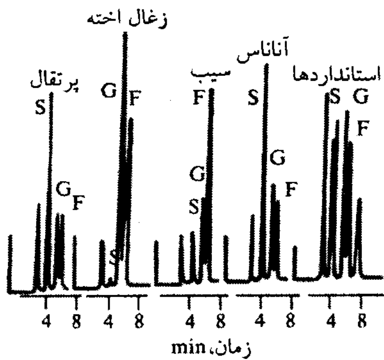
**ژل صافی نوعی کروماتوگرافی اندازه طردی است که در آن مادهٔ پرکننده آبدوست است. ژل صافی برای جداسازی گونه‌های قطبی به‌کار می‌رود.**

**ژل تراوایی نوعی کروماتوگرافی اندازه طردی است که در آن مادهٔ پرکننده آبگریز است. ژل تراوایی برای جداسازی گونه‌های غیرقطبی مورد استفاده قرار می‌گیرد.**

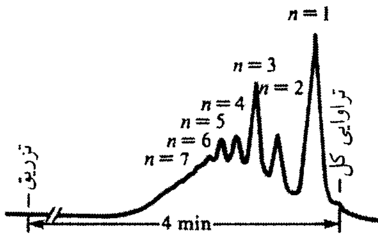
---

### کاربردها

کاربردهای نوعی کروماتوگرافی اندازه طردی در شکلهای ۲۷ـ۲۰ و ۲۷ـ۲۱ نشان داده شده است. در اولی، یک مادهٔ پرکننده آبدوست برای طرد وزنهای مولکولی بزرگتر از ۱۰۰۰ به‌کار رفت. کروماتوگرام شکل ۲۷ـ۲۱ با یک مادهٔ پرکنندهٔ آبگریز در آن تتراهیدروفوران شوییده بود،




**شکل ۲۷ـ۲۰.** کروماتوگرام ژل صافی برای گلوکوز (G)، فروکتوز (F)، و ساکاروز (S) در آب میوهٔ کنسروی




**شکل ۲۷ـ۲۱.** جداسازی ژل تراوایی اجزای یک رزین اپوکسی

به دست آمد. نمونه یک رزین اپوکسی تجارتی بود که هر واحد تکپار در آن وزن مولکولی ۲۸۰ را داشت ( $n$ = تعداد واحدهای تکپار).

کاربرد مهم دیگر کروماتوگرافی اندازه طردی، اندازه‌گیری سریع وزن مولکولی یا توزیع وزن مولکولی بسپارهای بزرگ یا محصولات طبیعی است. در اینجا، حجمهای شویش نمونه با حجمهای شویش یک سری از ترکیبات استاندارد که مشخصات شیمیایی مشابهی دارند، مقایسه می‌شود.

## ۲۷ ج . مقایسه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا با کروماتوگرافی گاز ـ مایع

مقایسهٔ بین کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و کروماتوگرافی گاز ـ مایع در جدول ۲۷ـ۵ آمده است. هنگامی که هر دو قابل استفاده باشند، کروماتوگرافی گاز ـ مایع از مزایای سرعت و سادگی دستگاه برخوردار است. از طرف دیگر، کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا برای ترکیبات نافرار (شامل یونهای معدنی) و مواد ناپایدار در گرما قابل استفاده است، در حالی‌که کروماتوگرافی گاز ـ مایع چنین نیست. اغلب، دو روش مکمّل یکدیگرند.

جدول ۲۷ـ۵ مقایسه کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا و کروماتوگرافی گاز ـ مایع

**مشخصات هر دو روش**
- کارایی، گزینش بالا، کابرد گسترده
- تنها نمونه کوچکی مورد نیاز است
- ممکن است نمونه را تخریب نکند
- به‌راحتی در تجزیه‌های کمّی به‌کار گرفته می‌شود

**مزایای HPLC**
- می‌تواند نمونه‌های نافرّار و ناپایدار در گرما را در خود جای دهد
- معمولاً برای یونهای معدنی به‌کار گرفته می‌شود

**مزایای GLC**
- دستگاه ساده و ارزان است
- سریع است
- تفکیک بی‌رقیب (با ستونهای مویین)
- به‌راحتی با طیف‌بینی جرمی جفت می‌شود

## ۲۷ د . سؤالات و مسائل

۲۷ـ۱. کروماتوگرام چیست؟

*۲۷ـ۲. اثرهای تزریق کند نمونه بر روی یک کروماتوگرام گازی چیست؟

۲۷ـ۳. تفاوت کروماتوگرافی مسطح و ستونی چیست؟

*۲۷ـ۴. هدف از برنامه‌ریزی دما در کروماتوگرافی گازی چیست؟

*۲۷ـ۵. تفاوتهای اساسی بین $N$ و $H$ به عنوان معیاری از بازدهی جداسازی ستون چیست؟

۲۷ـ۶. برای کسب اطلاعات کمّی رضایت‌بخش چه متغیرهایی را باید کنترل کرد؟

*۲۷ـ۷. تفاوتهای فیزیکی بین ستونهای لوله‌ای باز و پرشده را شرح دهید. مزایا و معایب هر یک چیست؟

۲۷ـ۸. عبارتهای زیر به‌کار رفته در HPLC را تعریف کنید.

*(الف) پاشش

(ب) شویش شیبی

*(ج) شویش تک‌توانی

(د) پرکنندهٔ فاز معکوس

* پاسخ مسائل ستاره‌دار در بخش پایانی کتاب داده شده است.

(هـ) تزریق با جریان متوقف
(و) حلقه‌های نمونه بردار
*(ز) پرکننده‌های فاز پیوندی
(ح) ژل صافی

۲۷ـ۹. ترتیب شویش ترکیبات زیر را از یک ستون HPLC محتوی مواد پرکننده فاز معکوس مشخص کنید.
*(الف) بنزن، دی‌اتیل اتر، $n$- هگزان
(ب) استون، دی کلرواتان، استامید

۲۷ـ۱۰. ترتیب شویش ترکیبات زیر را از یک ستون HPLC پرشده فاز نرمال مشخص کنید.
*(الف) اتیل استات، استیک اسید، دی‌متیل‌آمین
(ب) پروپیلن، هگزان، بنزن، دی‌کلروبنزن

*۲۷ـ۱۱. تفاوت اساسی بین کروماتوگرافی جذب سطحی و تقسیمی را شرح دهید.

۲۷ـ۱۲. تفاوت اساسی بین کروماتوگرافی تبادل یونی و کروماتوگرافی اندازه طردی را شرح دهید.

*۲۷ـ۱۳. تفاوت بین کروماتوگرافی ژل صافی و ژل تراوایی را توضیح دهید.

۲۷ـ۱۴. چه نوعی از گونه‌ها را می‌توان با HPLC جدا کرد امّا با وسیله GLC قابل جداسازی نیستند؟

*۲۷ـ۱۵. *روش بهنجارکردن سطح* روشی برای اندازه‌گیری کمی غلظت اجزای یک نمونه است که با کروماتوگرافی گازی تجزیه می‌شود. در اینجا، شویش کامل تمام اجزای نمونه مورد نیاز است. مساحت هر پیک اندازه‌گیری شده و برای تفاوتهای در جواب آشکارساز به شوییده‌های مختلف تصحیح می‌شود. این تصحیح شامل تقسیم مساحت به یک ضریب تصحیحی است که به طور تجربی تعیین می‌شود. غلظت آنالیتاز نسبت مساحت تصحیح‌شدهٔ آن به مساحت تصحیح‌شدهٔ کل پیکها بـه دست می‌آید. برای کروماتوگرامی شامل سه پیک، مساحتهای نسبی به ترتیب افزایش زمان بازی، ۴ر۱۶، ۲ر۴۵ و ۲ر۳۰ به دست می‌آید. در صورتی که جواب نسبی آشکارساز به ترتیب ۶۰ر۰، ۷۸ر۰ و ۸۸ر۰ باشد، درصد هر یک از ترکیبات را محاسبه کنید.

۲۷ـ۱۶. برای تعیین غلظت پنج گونه در یک نمونه، مساحت پیکها و جواب نسبی آشکارساز به‌کار گرفته شد. روش بهنجارکردن مساحت که در مسئله ۲۷ـ۱۵ تشریح شد، مورد استفاده قرار گرفت. مساحت نسبی پنج پیک کروماتوگرافی گازی در زیر آمده است. جواب نسبی آشکارساز نیز نشان داده شده است. درصد هر یک از اجزا را در مخلوط محاسبه کنید.

| ترکیب | مساحت نسبی پیک | جواب نسبی آشکارساز |
|---|---|---|
| A | ۳۲٫۵ | ۰٫۷۰ |
| B | ۲۰٫۷ | ۰٫۷۲ |
| C | ۶۰٫۱ | ۰٫۷۵ |
| D | ۳۰٫۲ | ۰٫۷۳ |
| E | ۱۸٫۳ | ۰٫۷۸ |

## مراجع


1. J. Willet, *Gas Chromatography*. New York: Wiley, 1987.

2. Modern Practice of *Gas Chromatography*, 2nd ed., R. L. Grob, Ed. New York: Wiley, 1985.

3. J. A. Perry, *Introduction to Analytical Gas Chromatography*. New York: Dekker. 1981.

4. H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, and F. A. Settle, *Instrumental Methods of Analysis*, 7th ed., p. 542. Belmont, CA: Wadsworth, 1988.

5. M. L. Lee. F. J. Yang, and K. D. Bartle, *Open Tubular Column Gas Chromatography*. New York: Wiley, 1984.

6. W. E. Harris and H. W. Habgood, *Programmed Temperature Gas Chromatography*, p. 10. New York: Wiley, 1966.

7. For a review on hyphenated methods. see T. Hirschfield, *Anal. Chem.*, **1980**, *52*, 279A; C. L. Wilkens. *Science*, **1983**, *222, 251.*

8. L. R. Snyder and J. J. Kirkland, *Introduction to Hight-Performance Liquid Chromatography*, 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1979.

9. P. Brown and R. A. Hartwick, *High-Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1988.

10. S. Lindsey, *High-Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1987.

11. V. Meyer. *Practical High-Performance Liquid Chromatography*. New York: Wiley, 1988.

12. R. E. Majors, *J. Chromatogr. Sci.*, **1973**, *11*, 92.

13. R. E. Majors, *LC-GC.*, **1992.**, *10.*, 188.

14. *Microcolumn High-Performance Liquid Chromatography,* P. Kucera, Ed. New York: Elsevier, 1984.

15. *Small Bore Liquid Chromatography Columns: Their Properties and Uses,* R. P. W. Scott, Ed. New York: Wiley, 1984.

16. M. Novotny. *Anal Chem.*, **1988**, *60,* 500A.

17. R. P. W. Scott, *Small Bore Liquid Chromatography columns: Their Properties and Uses,* p. 156. New York: Wiley, 1984.

18. E. S. Yeung and R. E. Synovec, *Anal. Chem.*, **1986**, *58,* 1238.

19. A. M. Krstulovic and P. R. Brown, *Reversed-Phase High-Performance Liquid Chromatography.* New York: Wiley, 1982.

20. J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **1987**, *59,* 335A.

21. H. Small, *Ion Chromatography.* New York: Plenum Press, 1989.

22. D. T. Gjerde and J. S. Fritz, *Ion Chromatography.* 2nd ed. New York: A. Heuthig, 1987.

23. H. Small. T. S. Stevens. and W. C. Bauman, *Anal. Chem.*, **1975**, *47,* 1801.

24. R. M. Becker, *Anal. Chem.*, **1980**, *52,* 1510; J. R. Benson, *Amer. Lab.*, **1985**, (6), 30.

25. T. Jupille. *Amer. Lab.*, **1986**, (5), 114.

26. R. F. Curl and R. E. Smalley, *Scientific American,* **1991**, *265* (4), 54.

27. M. S. Meier and J. P. Selegue, *J. Org. Chem.*, **1992**, *57,* 1924.

28. A. Gûgel and K. Mûllen, *J. Chromatogr.*, **1993**, *628,* 23.

29. W. W. Yao, J. J. Kirkland, and D. D. Bly, *Modern Size Exclusion Liquid Chromatography.* New York: Wiley, 1979.

# ۲۸

# مواد شیمیایی، دستگاهها و واحدهای عملیاتی شیمی تجزیه

در این فصل جنبه‌های عملی واحدهای عملیاتی را که در یک آزمایشگاه تجزیه با آنها سر و کار داریم و همچنین دستگاهها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این عملیات را بررسی می‌کنیم.

## ۲۸ الف . انتخاب و دستکاری واکنشگرها و سایر مواد شیمیایی

خلوص واکنشگرها اثر مهمّی بر صحّت قابل حصول در هر تجزیه دارد. بنابراین، ضروری است کیفیت یک واکنشگر با مورد استفاده‌ای که برای آن در نظر گرفته شده است سازگار باشد.

### ۲۸ الف ـ ۱. رده‌بندی مواد شیمیایی

#### خلوص واکنشگری

مواد شیمیایی با خلوص واکنشگری، با استانداردهای مینیمم بیان‌شده توسط کمیتهٔ مواد شیمیایی واکنشگری انجمن شیمیدانان امریکا (ACS) مطابقت دارند [۱] و در صورت امکان در کارهای تجزیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند. بعضی از تولیدکنندگان محصولات خود را با حدود ماکسیمم ناخالصی مجاز تعیین‌شده توسط ACS، برچسب می‌زنند؛ بعضی دیگر معیار واقعی را برای ناخالصیهای مختلف، می‌نویسند.

#### خلوص استاندارد اولیه

کیفیت مورد نیاز یک *استاندارد اولیه*، علاوه بر خلوص فوق‌العاده، در بخش ۹ الف ـ۳ بیان شده

است. واکنشگرهای استاندارد اولیه با دقت توسط تولیدکنندگان تجزیه‌شده و نتیجه برروی برچسب ظرف نوشته شده است. مؤسسه ملی استانداردها و فن‌آوری یک منبع عالی برای استانداردهای اولیه است. این مؤسسه *استانداردهای* مرجع را که موادی پیچیده‌اند که کاملاً تجزیه شده‌اند نیز تهیه می‌کند [۲].

---

**مؤسسه ملی استانداردها و فن‌آوری (NIST) در حال حاضر نامی است که قبلاً ادارهٔ ملی استانداردها گفته می‌شد.**

---

## مواد شیمیایی واکنشگری برای هدف خاص

مواد شیمیایی که برای کاربرد ویژه‌ای تهیه شده‌اند نیز در دسترس‌اند. از جمله این مواد، می‌توان از حلالها برای طیف نورسنجی و کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا نام برد. اطلاعات لازم برای استفاده از این واکنشگرها فراهم است. مثلاً، داده‌های مربوط به یک حلال طیف نورسنجی ممکن است شامل جذب آن در طول‌موجهای برگزیده و طول‌موج قطع فرابنفش باشند.

## ۲۸ الف ـ ۲. قواعد برای دستکاری واکنشگرها و محلولها

کیفیت بالا در یک تجزیه شیمیایی به خلوص تثبیت‌شدهٔ واکنشگرها و محلولها نیاز دارد. یک بطری تازه بازشده محتوی مادهٔ شیمیایی با خلوص واکنشگری را معمولاً می‌توان با اطمینان مورد استفاده قرار داد؛ اینکه آیا می‌توان با همان اطمینان این بطری را زمانی که نیمه‌خالی می‌شود به‌کار برد، کاملاً به طرز دستکاری بطری پس از بازشدن بستگی دارد. برای جلوگیری از آلودگی غیرمترقبه واکنشگرها و محلولها باید قواعد زیر را رعایت کرد.

۱ـ ماده شیمیایی با بهترین درجه خلوص را برای کار تجزیه‌ای انتخاب کنید. در صورت امکان، کوچکترین بطری که کمیت مورد نظر را تأمین خواهد کرد بردارید.

۲ـ درپوش هر ظرف را *بلافاصله* پس از خارج‌کردن واکنشگر بگذارید؛ منتظر نباشید شخص دیگری این کار را انجام دهد.

۳ـ درپوش بطریهای محتوی واکنشگرها را بین انگشتان خود نگه دارید. هرگز درپوش را روی میز نگذارید.

۴ـ *هرگز مقدار اضافی واکنشگر را به بطری برنگردانید، مگر اینکه صریحاً عکس آن گفته شده باشد*. صرفه‌جویی که با بازگرداندن مقدار اضافی واکنشگر حاصل می‌شود در برابر خطر آلوده‌کردن تمام بطری بسیار کم اهمیت است.

۵ـ هرگز اسپاتولها، قاشقها یا چاقوها را داخل بطری حاوی یک مادهٔ شیمیایی جامد نکنید، مگر اینکه عکس آن گفته شده باشد. در عوض، بطری درپوشیده را شدیداً تکان دهید، یا آن‌را

به‌آرامی به یک میز چوبی بزنید تا مقداری از مواد خرد شود؛ سپس کمیت مورد نظر را بیرون بریزید. اگر این روش مؤثر نیست. از یک قاشق چینی تمیز استفاده کنید.

۶ـ قفسهٔ واکنشگرها و ترازوی آزمایشگاهی را تمیز و پاکیزه نگه دارید. هر گونه ماده روی زمین ریخته‌شده را بلافاصله تمیز کنید، حتی چنانچه شخص دیگری منتظر استفاده از آن ماده شیمیایی یا واکنشگر باشد.

۷ـ مقررات محلی مربوطه به دور ریختن باقیماندهٔ واکنشگرها و محلولها را رعایت کنید.*

# ۲۸ ب. اندازه‌گیری جرم**

داده‌های جرمی بسیار معتبر معمولاً در یک مرحله یا مرحلهٔ دیگری طی تجزیه شیمیایی مورد نیاز است. برای به دست آوردن این داده‌ها از یک *ترازوی تجزیه‌ای* استفاده می‌شود. برای اندازه‌گیریهای جرم در مواردی که تقاضا برای اعتمادپذیری داده‌ها بحرانی نیست، از ترازوهای آزمایشگاهی با دقت کمتر اما محکمتر می‌توان استفاده کرد.

## ۲۸ ب ـ ۱. انواع ترازوهای تجزیه‌ای

طبق تعریف، *ترازوی تجزیه‌ای* یک دستگاه توزین با ظرفیت ماکسیممی است که از یک گرم تا چند کیلوگرم با دقتی در حداقل یک قسمت در $۱۰^۵$ در ظرفیت ماکسیمم تغییر می‌کند. دقت و صحت بسیاری از ترازوهای تجزیه‌ای جدید در ظرفیت کامل، بیش از یک قسمت در $۱۰^۶$ است.

متداولترین ترازوهای تجزیه‌ای که با آنها سر و کار داریم (*ترازوهای ماکرو*) ظرفیت ماکسیممی در گسترهٔ بین ۱۶۰ و ۲۰۰ g دارند؛ اندازه‌گیریها را می‌توان با انحراف استاندارد ۱ mg ر۰ ± انجام داد. *ترازوهای تجزیه‌ای نیم‌میکرو* ماکسیمم باری برابر ۱۰ تا ۳۰ g با دقت ۰۱ mg ر۰ ± دارند. یک *ترازوی تجزیه‌ای میکرو* نوعی، ظرفیتی برابر ۱ تا ۳g و دقتی برابر ۰۰۱ mg ر۰ ± دارد.

ترازوی تجزیه‌ای طی چند دههٔ گذشته متحمل تحول زیادی شده است. ترازوی تجزیه‌ای سنّتی یا *بازو مساوی*، دو کفه دارد که هر یک به انتهای یک شاهین سبک متصل است و حول لبهٔ چاقویی واقع در مرکز شاهین نوسان می‌کنند. شیئی که باید وزن شود در یک کفه قرار می‌گیرد، سپس جرمهای استاندارد کافی به کفهٔ دیگر اضافه می‌شود تا شاهین به موقعیت اصلی خود باز گردد. توزین با چنین ترازویی، خسته‌کننده و وقتگیر است.

اولین *ترازوی تجزیه‌ای تک‌کفه‌ای* در سال ۱۹۴۶ وارد بازار شد. سرعت و سهولت توزین با

---

* برای روشهای متداول دور ریختن فاضلابهای شیمیایی مرجع ۳ را ببینید.

** برای تمیزدادن بین جرم و وزن شکل ۲ـ۱ را ببینید.

**یک ترازوی تجزیه‌ای ظرفیت ماکسیممی در گسترهٔ 1g تا چند کیلوگرم و دقّتی در ظرفیت ماکسیمم، حداقل ۱ قسمت در ۱۰۵ دارد.**

**متداولترین نوع ترازوی تجزیه‌ای، ترازوی ماکرو است که دارای ماکسیمم بار ۱۶۰ تا 200g و دقتی برابر 0.1mg است.**

**یک ترازوی تجزیه‌ای نیم میکرو، ماکسیمم باری برابر ۱۰ تا 30g و دقتی برابر 0.01mg دارد.**

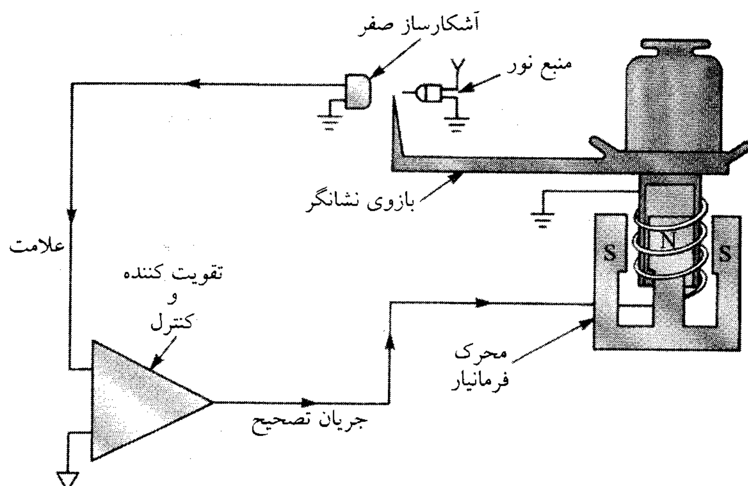
**ترازوی تجزیه‌ای میکرو دارای ماکسیمم بار ۱ تا 3g و دقت 0.001mg یا 1$\mu$g است.**

این ترازو بسیار بیشتر از چیزی است که می‌توان با ترازوی بازو مساوی سنّتی به دست آورد. در نتیجه، این ترازو به‌سرعت جایگزین ترازوی سنّتی شد. ترازوی تک‌کفه‌ای هنوز در بعضی آزمایشگاهها به‌کار می‌رود اما این نیز به نوبهٔ خود سریعاً با *ترازوی الکترونیکی* که نه شاهین دارد و نه لبهٔ چاقویی، جایگزین شد. طرح و عملکرد ترازوی الکترونیکی در بخش ۲۸ ب ـ ۲ بحث می‌شود. ترازوی تک‌کفه‌ای به اختصار در بخش ۲۸ ب ـ ۳ توصیف می‌شود.

## ۲۸ ب ـ ۲. ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی*

نموداری که اساس یک ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی را نشان می‌دهد در شکل ۲۸ـ۱ آمده است. کفه بالای یک استوانه فلزی توخالی سوار است که به وسیله یک پیچه احاطه شده است و روی قطب درونی یک آهنربای دائمی استوانه‌ای در جای خود قرار می‌گیرد. جریان الکتریکی در پیچه یک میدان مغناطیسی ایجاد می‌کند که استوانه، کفه و بازوی نشانگر، هرگونه باری راکه روی کفه است، نگه می‌دارد یا *شناور* می‌سازد. جریان چنان تنظیم می‌شود که هنگام خالی‌بودن کفه، سطح بازوی نشانگر در موقعیت صفر باشد. قراردادن یک شیء بر روی کفه باعث می‌شود تاکفه و بازوی نشانگر به سمت پایین حرکت کنند، که این امر مقدار نور فرودی روی فوتو سلول آشکارساز صفر را افزایش می‌دهد. جریان افزایش یافته از فوتو سلول، تقویت و به پیچه خورانده می‌شود و میدان مغناطیسی بزرگتری ایجاد می‌کند که کفه را به موقعیت صفر اصلی خود باز می‌گرداند. این چنین وسیله‌ای که در آن یک جریان الکتریکی کوچک موجب باقی‌ماندن سیستم مکانیکی در موقعیت صفر می‌شود، سیستم *فرمانیار* نامیده می‌شود. جریان مورد نیاز برای نگهداری کفه و شیء در موقعیت صفر مستقیماً با جرم شیء متناسب است و به‌آسانی اندازه‌گیری، رقمی و نمایش داده می‌شود. درجه‌بندی یک ترازوی الکترونیکی شامل استفاده از

* برای بحث بیشتر مرجع ۴ را ببینید.




**شکل ۲۸-۱.** ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی [۵]

یک جرم استاندارد و تنظیم جریان به نحوی است که جرم استاندارد روی صفحه نمایش نشان داده شود. اغلب ترازوهای الکترونیکی به یک وزنهٔ استاندارد درونی مجهزند و بنابراین درجه‌بندی تناوبی مکرر را ساده و آسان می‌سازند. برای بعضی ترازوها، درجه‌بندی تناوبی مکرر به طور خودکار انجام می‌شود.

---

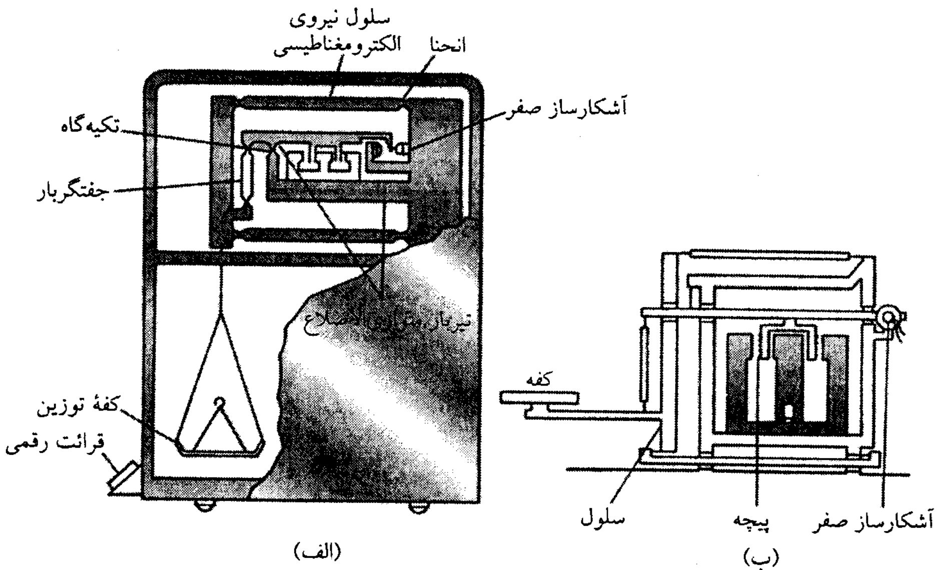
**سیستم فرمانیار وسیله‌ای است که در آن علامت الکتریکی کوچکی موجب می‌شود سیستم مکانیکی به موقعیت صفر باز گردد.**

**عکس دو ترازوی الکترونیکی در صفحهٔ رنگی ۲۳ نشان داده شده است.**

---

پیکربندی دو ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی در شکل ۲۸-۲ نشان داده شده است. در هر یک، کفه به یک سیستم از قیودی بسته شده است که مجموعاً به عنوان یک *سلول* شناخته می‌شود. سلول چند خمیدگی در خود دارد که حرکت محدود کفه را ممکن می‌سازند و از برهم‌خوردن تنظیم مکانیسم ترازو توسط نیروی پیچشی (ناشی از بارگیری خارج از مرکز) جلوگیری می‌کنند. در صفر، شاهین به طور افقی قرار دارد و هر محور خمیدگی در موقعیت آزاد است.

یک ترازوی الکترونیکی با کفهٔ واقع در زیر سلول در شکل ۲۸-۲ الف نشان داده شده است. با این آرایه، در مقایسه با طرح بارگذاری از بالا که در شکل ۲۸-۲ ب نشان داده شده است،




**شکل ۲۸-۲.** ترازوهای تجزیه‌ای الکترونیکی. (الف) پیکربندی کلاسیک با کفه در زیر سلول [۶]. (ب) یک طرح بارگذاری از بالا. توجه کنید که مکانیسم در جعبهٔ دریچه‌دار قرار دارد [۷].

می‌توان به دقت بیشتری دست یافت. با این حال، دقت ترازوهای الکترونیکی بارگذاردی از بالا برابر یا بیش از بهترین ترازوهای مکانیکی است و به علاوه دسترسی آزادانه به کفه را نیز میسر می‌سازد. برای تمیزدادن بین تفاوتهای جرمی کوچک (‎< ۱ mg‎)، لازم است ترازو از جریانهای هوا محافظت شود. بنابراین، همیشه یک ترازوی تجزیه‌ای درون جعبه‌ای قرار داده می‌شود که به درهایی برای ورود یا خروج اشیا مجهز است (شکل ۲۸-۲ الف را ببینید).

ترازوهای الکترونیکی معمولاً یک *کنترل پارسنگ* خودکار دارد که موجب می‌شود هنگامی‌که یک ظرف (مانند یک قایق یا بطری توزین) بر روی کفه قرار دارد، صفر را قرائت کند. اغلب ترازوها پارسنگ تا ٪۱۰۰ ظرفیت را مجاز می‌سازند.

---

**پارسنگ جرم یک ظرف نمونه خالی است. پارسنگ فرایند تنظیم ترازو است تا برای ظرف خالی روی کفه، صفر را بخواند.**

---

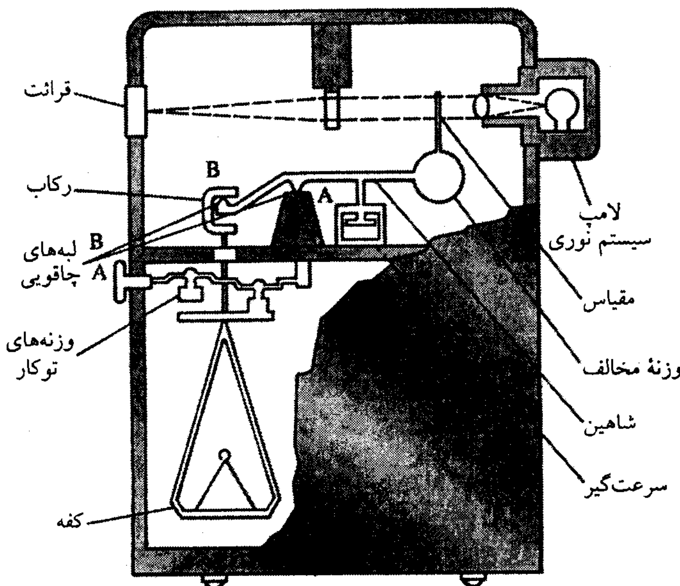
بعضی از ترازوهای الکترونیکی ظرفیتهای دوگانه و دقتهای دوگانه دارند. این خصوصیت، کاهش ظرفیت یک ترازوی ماکرو را به ظرفیت یک ترازوی نیم‌میکرو (‎۳۰ g‎) همراه با بهبود در دقت تا ‎۰٫۰۱ mg‎ ممکن می‌سازد. بنابراین دو ترازو در یک ترازو داریم.

ترازوی تجزیه‌ای الکترونیکی جدید، سرعت بی‌سابقه و سهولت کاربرد را میسر می‌سازد. مثلاً، دستگاه توسط لمس موقعیتهای مختلف طولی یک میله کنترل می‌شود. یک موقعیت روی میله دستگاه را خاموش یا روشن می‌کند، دیگری به طور خودکار ترازو را در مقابل یک وزن استاندارد، درجه‌بندی و سومی صفحه نمایش را با یا بدون شیء بر روی کفه، صفر می‌کند. داده‌های جرمی معتبر با کمی آموزش یا تمرین یا بدون آنها، دست‌یافتنی است.

## ۲۸ ب ـ ۳. ترازوی تجزیه‌ای مکانیکی تک‌کفه‌ای

### اجزای سازنده

اگرچه ترازوها تا حد زیادی در ظاهر و مشخصات عملکرد با یکدیگر تفاوت دارند، ولی تمام ترازوهای مکانیکی، باز و مساوی و همچنین تک‌کفه‌ای، اجزای سازندهٔ مشترکی دارند، نمودار یک ترازوی تک کفه‌ای نوعی در شکل ۲۸ـ۳ نشان داده شده است. اساس این دستگاه عبارت است از یک *شاهین* سبک که توسط یک لبهٔ چاقویی منشوری شکل (A) برروی یک سطح مسطح نگه‌داشته می‌شود. چسبیده به انتهای چپ شاهین، یک کفه برای نگهداری شیئی که باید وزن شود و یک مجموعهٔ کامل از وزنه‌هایی که توسط چنگکهایی در جای خود نگه‌داشته می‌شوند، قرار دارد. این وزنه‌ها را می‌توان به وسیلهٔ یک آرایش مکانیکی که توسط مجموعه‌ای از دکمه‌ها روی قسمت خارجی جعبهٔ ترازو کنترل می‌شود، تک‌تک از روی شاهین برداشت. انتهای راست شاهین وزنه‌های




**شکل ۲۸ـ۳.** ترازوی تجزیه‌ای تک‌کفه‌ای جدید [۸]

مخالف با چنان اندازه‌ای را نگه می‌دارد تا دقیقاً با کفه و وزنه‌های انتهای چپ شاهین برابری کند.

یک لبهٔ چاقویی دوم (B) نزدیک انتهای چپ شاهین واقع شده است و یک سطح مسطح دوم را نگه می‌دارد که در سمت درونی *رکابی* که کفه را با شاهین جفت می‌کند، قرار دارد. دو لبهٔ چاقویی و سطوح مسطح آنها از مواد فوق‌العاده سخت (عقیق یا یاقوت مصنوعی) ساخته می‌شوند و دو یاتاقان تشکیل می‌دهند که حرکت شاهین و کفه را با حداقل اصطکاک میسّر می‌سازند. عملکرد یک ترازوی مکانیکی به طرز بحرانی به بی‌نقص بودن این دو یاتاقان بستگی دارد.

ترازوهای تک‌کفه‌ای همچنین به یک *نگهدارندهٔ شاهین* و یک *نگهدارندهٔ کفه* مجهزند. نگهدارندهٔ شاهین وسیله‌ای مکانیکی است و شاهین را طوری بالا می‌برد که لبهٔ چاقویی مرکزی دیگر با سطح یاتاقان خود تماس ندارد و همزمان رکاب را از تماس با لبهٔ چاقویی خارجی آزاد می‌سازد. هدف هر دو مکانیسم نگهدارنده آن است که هنگام قراردادن اشیا روی کفه یا برداشتن آنها از کفه‌ها، از آسیب دیدن یاتاقانها جلوگیری می‌شود. هنگام درگیربودن، نگهدارندهٔ کفه اکثر جرم کفه و محتوای آن را تحمل، و بنابراین از نوسان جلوگیری می‌کند. هر دو نگهدارنده با اهرمی که بر روی سطح خارجی جعبهٔ ترازو نصب شده است کنترل می‌شوند و هر زمان که از ترازو استفاده نمی‌شود باید درگیر باشند.

---

**برای جلوگیری از آسیب دیدن لبه‌های چاقویی و سطوح یاتاقانها، سیستم نگهدارندهٔ یک ترازوی مکانیکی باید به غیر از هنگام توزین واقعی، در تمام اوقات درگیر باشد.**

**عقیق عبارت است از کوارتز ریزدانه، شیری رنگ یا مایل به خاکستری. این جسم بی‌نهایت سخت است و می‌توان آنرا به‌صورت لبه‌ای تیز یا سطحی صاف، صیقل داد.**

---

یک *خفه‌کن هوایی* (که سرعت‌گیر نیز نامیده می‌شود) در نزدیکی انتهای شاهین مخالف کفه نصب می‌شود. این وسیله شامل پیستونی است که درون یک استوانه هم‌مرکز متصل به جعبه ترازو، حرکت می‌کند، هنگامی که شاهین به حرکت درمی‌آید، هوای داخل استوانه متحمل انبساط و انقباض می‌شود؛ در نتیجهٔ این مخالفت با حرکت، شاهین به‌سرعت به حالت سکون درمی‌آید.

## توزین با ترازوی تک‌کفه‌ای

شاهین ترازویی که به نحو مناسبی تنظیم شده است، هنگامی‌که هیچ شیئی روی کفه نیست و تمام وزنه‌ها در جای خود قرار دارند، یک وضعیت اساساً افقی را به خود می‌گیرد. موقعی که

نگهدارنده‌های کفه و شاهین درگیر نباشند، شاهین آزاد است تا حول لبهٔ چاقویی بچرخد. قراردادن یک شیء بر روی کفه موجب می‌شود که انتهای چپ شاهین به سمت پایین حرکت کند. سپس وزنه‌ها به طور منظم یک به یک از شاهین برداشته می‌شوند تا ناموازنی به کمتر از ۱۰۰ mg برسد. زاویهٔ انحراف شاهین نسبت به وضعیت افقی اصلی آن مستقیماً با میلی‌گرم جرمی که باید برداشته شود تا شاهین را به وضعیت افقی اصلی آن برگرداند متناسب است. سیستم نوری نشان داده شده در قسمت بالایی شکل ۲۸-۳ زاویه انحراف را اندازه می‌گیرد و این زاویه را به میلی‌گرم تبدیل می‌کند. یک شبکه که یک صفحه شفاف کوچک نصب‌شده روی شاهین است با مقیاسی که از ۰ تا ۱۰۰ mg را می‌خواند، نوشته می‌شود. پرتوی از نور از درون مقیاس به سمت یک عدسی بزرگ‌کننده عبور می‌کند که به نوبهٔ خود قسمت کوچکی از مقیاس بزرگ‌شده را روی یک صفحهٔ شیشه‌ای تار که در جلوی ترازو قرار دارد، متمرکز می‌سازد. یک ورنیه خواندن مقیاس تا حدود ۰٫۱ mg را ممکن می‌سازد.

## ۲۸ ب - ۴. احتیاطها در استفاه از یک ترازوی تجزیه‌ای

ترازوی تجزیه‌ای دستگاه ظریفی است که باید آن را با دقت دستکاری کنید. با مربی برای دستور کارهای مفصل توزین با الگوی ویژهٔ ترازوی خود، مشورت کنید. هنگام کار با یک ترازوی تجزیه‌ای صرفنظر از ساختمان و الگوی آن، قواعد عمومی زیر را رعایت کنید:

۱- بار را تا حد امکان روی مرکز کفه بگذارید.

۲- ترازو را از خوردگی محافظت کنید. اشیایی که روی کفه قرار داده می‌شوند باید به فلزات غیرفعال، پلاستیکهای غیرفعال و مواد شیشه‌ای محدود شوند.

۳- برای توزین مایعات، مراقبتهای ویژه (بخش ۲۸ ج - ۶) را رعایت کنید.

۴- در صورتی که ترازو به تنظیم نیاز دارد، با مربی خود مشورت کنید.

۵- ترازو و جعبهٔ آن را محتاطانه تمیز نگه دارید. برای زدودن مواد ریخته‌شده و یا گرد و خاک استفاده از یک برس پشم شتری مفید است.

۶- همیشه قبل از اقدام برای توزین شیئی که گرما داده شده است، اجازه دهید تا به دمای اتاق برگردد.

۷- برای جلوگیری از جذب رطوبت توسط اشیای خشک، از انبر یا دستکش استفاده کنید.

۸- برای ترازوهای تک‌کفه‌ای، مطمئن شوید که مکانیسمهای نگهدارندهٔ شاهین هر زمان که بار را تغییر می‌دهید و هنگامی که از ترازو استفاده نمی‌کنید، درگیر باشند.

## ۲۸ ب - ۵. منابع خطا در توزین

با سه منبع متداول خطا در توزین با یک ترازوی تجزیه‌ای روبه‌رو می‌شویم: (۱) تفاوت

شناوری بین شیء و وزنه به‌کار رفته برای درجه‌بندی، (۲) تفاوت دمایی بین شیء و دمای محیط، و (۳) الکتریسیته ساکن بر روی شیء.

### اثرهای شناوری*

در صورتی که چگالی شیء مورد توزین به مقدار زیادی با چگالی وزنه استاندارد یا وزنه‌های به‌کار رفته برای درجه‌بندی ترازوی الکترونی یا مجموعه وزنه‌های مورد استفاده در ترازوی تک‌کفه‌ای تفاوت داشته باشد، *خطای شناوری* داده‌ها را متأثر خواهد کرد. این خطا از تفاوت در نیروی شناورسازی اعمال شده توسط محیط (هوا) بر روی شیء و وزنه‌های استاندارد به‌کار رفته برای درجه‌بندی، ناشی می‌شود. تصحیح شناوری با رابطهٔ زیر صورت می‌گیرد.

$$M_1 = M_2 + M_2 \left(\frac{d_{\text{هوا}}}{d_{\text{شیء}}} - \frac{d_{\text{هوا}}}{d_{\text{وزنه}}}\right) \qquad (1\text{-}28)$$

که $M_1$ جرم تصحیح شدهٔ شیء، $M_2$ جرم وزنه یا وزنه‌های استاندارد، $d_{\text{شیء}}$ چگالی شیء، $d_{\text{وزنه}}$ چگالی وزنه یا وزنه‌ها و $d_{\text{هوا}}$ چگالی هوای جابه‌جا شده توسط آنهاست؛ مقدار $d_{\text{هوا}}$ برابر $0.0012\ g.cm^{-3}$ است.

نتایج معادله ۲۸ـ۱ در شکل ۲۸ـ۴ نشان داده شده است، که در آن خطای نسبی ناشی از شناوری در برابر چگالی اشیای توزین شده در هوا با ترازویی که توسط وزنه‌ای با چگالی $8\ g.cm^{-3}$ درجه‌بندی شده است، رسم شده است. توجه کنید که این خطا برای اشیایی که چگالی $2\ g.cm^{-3}$ یا بزرگتر دارند، کمتر از ۰٫۱٪ است. بنابراین، به‌ندرت به اعمال تصحیح در جرم اکثر جامدات نیاز است. با وجود این، برای جامدات با چگالی کم، مایعات یا گازها چنین چیزی نمی‌توان گفت. برای این مواد، آثار شناوری قابل توجه است و باید تصحیح را انجام دهید.

---

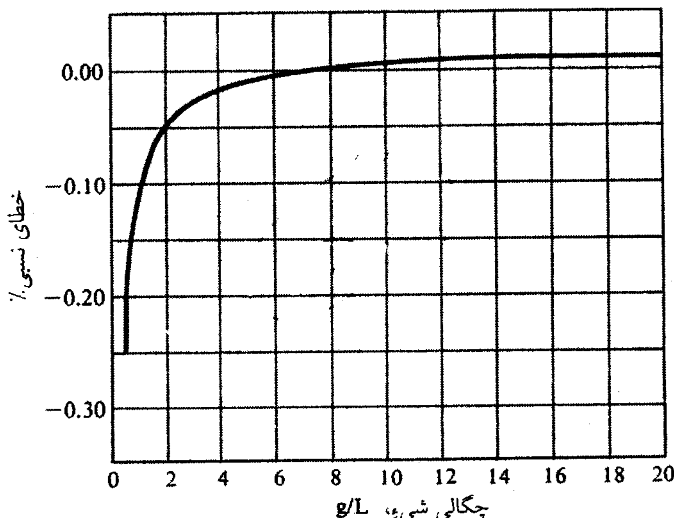
**خطای شناوری خطای توزینی است که چنانچه چگالی شیء مورد توزین به مقدار زیادی با چگالی وزنهٔ به‌کار رفته برای درجه‌بندی ترازوی الکترونیکی یا مجموعه وزنه‌های به‌کار گرفته شده در ترازوی تک‌کفه‌ای تفاوت داشته باشد، ظاهر می‌شود.**

---

چگالی وزنه‌های به‌کار رفته برای درجه‌بندی، بسته به سازنده، در گسترهٔ ۷٫۸ تا $8.4\ g.cm^{-3}$ قرار دارد. برای اکثر هدفها، چگالی $8\ g.cm^{-3}$ کافی است. در صورتی‌که صحت بزرگتری مورد نیاز باشد، برای داده‌های چگالی مورد نیاز باید در مورد ویژگیهای ترازوی مورد استفاده، مشورت کرد.

---

* برای اطلاعات بیشتر مرجع ۹ راببینید.




**شکل ۲۸-۴.** اثر شناوری بر داده‌های توزین ($8\,g.cm^{-3}$ = چگالی وزنه‌ها) نمودار خطای نسبی به صورت تابعی از چگالی شیئی توزین‌شده

## مثال ۲۸-۱

جرم یک بطری خالی ۷٫۶۵۰۴g و جرم آن پس از واردکردن یک مایع آلی با چگالی ۰٫۹۲g.cm⁻³، ۹٫۹۷۱۶g است. ترازو با وزنه‌های فولاد زنگ‌نزن ($d$ = ۸٫۰ $g.cm^{-3}$) درجه‌بندی می‌شود. جرم نمونه را برای آثار شناوری تصحیح کنید.

جرم ظاهری مایع ۲٫۳۲۱۲g = ۷٫۶۵۰۴ − ۹٫۹۷۱۶ است. نیروی شناورسازی یکسانی بر ظرف طی دو توزین وارد می‌شود؛ بنابراین، تنها نیاز داریم نیرویی راکه بر روی ۲٫۳۲۱۲g از مایع وارد می‌آید در نظر بگیریم: با جایگزینی ۰٫۰۰۱۲ $g.cm^{-3}$ برای $d_{هوا}$، ۰٫۹۲ $g.cm^{-3}$ برای $d_{شیء}$ و ۸٫۰ $g.cm^{-3}$ برای $d_{وزنه}$ در رابطهٔ ۲۸-۱ خواهیم داشت.

$$M_1 = ۲٫۳۲۱۲ + ۲٫۳۲۱۲\left(\frac{۰٫۰۰۱۲}{۰٫۹۲} - \frac{۰٫۰۰۱۲}{۸٫۰}\right) = ۲٫۳۲۳۹\,g$$

قصور در تصحیح شناوری به خطای نسبی زیر منجر می‌شود.

$$\text{خطای نسبی} = \frac{۲٫۳۲۱۲ - ۲٫۳۲۳۹}{۲٫۳۲۳۹} \times ۱۰۰\% = -۰٫۱۲\%$$

### اثر دما

اقدام برای توزین شیئی که دمای آن با دمای محیط آن متفاوت است، به خطای قابل ملاحظه‌ای منجر خواهد شد. ندادن وقت کافی به شیء گرم‌شده جهت رسیدن به دمای اتاق، متداولترین منبع این مسئله است. خطاهای ناشی از تفاوت در دما، دو منبع دارند. اول، جریانهای همرفت درون جعبه ترازو که یک اثر شناوری بر روی کفه و شیء اعمال می‌کنند. دوم، وزن هوای گرم محبوس در ظرف بسته کمتر از وزن همان حجم هوا در دمای پایینتر است. هر دو اثر باعث می‌شوند تا جرم ظاهری شیء کمتر شود. برای یک بوتهٔ صافی چینی نوعی یا بطری توزین (شکل ۲۸ـ۵)، مقدار این خطا ممکن است به بزرگی ۱۰ یا ۱۵ mg برسد. بنابراین، اشیای داغ همیشه باید قبل از توزین، تا دمای اتاق خنک شوند.

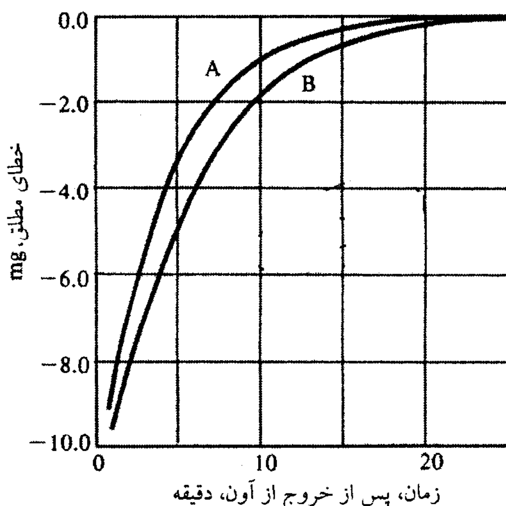
---

**همیشه قبل از اقدام برای توزین اشیای داغ، اجازه دهید به دمای اتاق برسند.**

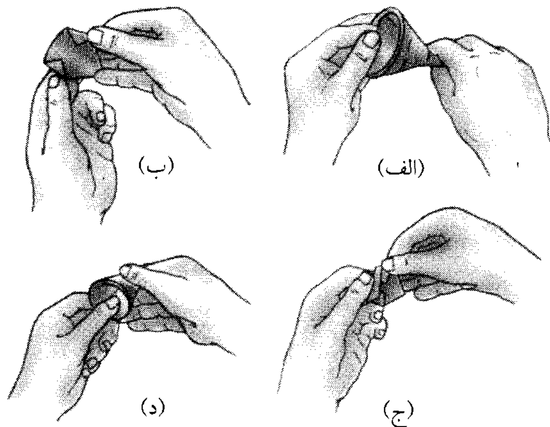
---

### اثر الکتریسیته ساکن

یک شیء چینی یا شیشه‌ای گهگاه به‌حدی بار ساکن به دست می‌آورد تا موجب شود که ترازو به طور منظم عمل کند؛ این مشکل به‌ویژه هنگامی جدی است که رطوبت نسبی پایین باشد. تخلیه خود به خودی اغلب پس از زمانی کوتاه رخ می‌دهد. یک منبع با سطح پایین پرتوزایی




**شکل ۲۸ـ۵.** اثر دما بر داده‌های توزین. خطای مطلق در وزن به صورت تابعی از زمان، پس از اینکه شیء از آون خشک‌کن $110\ ^\circ C$ خارج می‌شود. A: بوته صافی چینی. B: بطری توزین محتوی حدود ۷٫۵ g از KCl

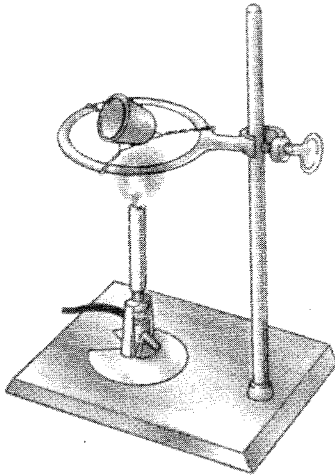



**شکل ۲۸ـ۱۴.** انتقال یک کاغذ صافی و رسوب به بوته

لبهٔ بوته قرار داده و روشن می‌کنند. زغال‌شدن بدون توجه بیشتر به وقوع می‌پیوندد. در صورتی‌که کاغذ با یک قطره از محلول آمونیوم نیترات غلیظتر شود، فرایند به مقدار قابل توجهی تسریع می‌شود. حذف کربن باقیمانده با یک مشعل انجام می‌گیرد.

در صورتی‌که یک مشعل برای خاکسترکردن کاغذ صافی به‌کار برده شود، باید توجه بسیار بیشتری را مبذول داشت. مشعل دماهای خیلی بالاتری را در مقایسه با لامپ گرمایی، تولید می‌کنند. چنانچه نم با سرعت زیاد در مراحل اولیهٔ گرمادادن خارج شود یا کاغذ در شعله منفجر گردد، در این صورت امکان اتلاف مکانیکی رسوب وجود دارد. همچنین، به واسطهٔ واکنش با کربن داغ حاصل از کاغذ زغال‌شده، کاهش جزئی بعضی از رسوبها می‌تواند تحقق یابد؛ در صورتی‌که اکسایش مجدد رسوب متعاقب خاکسترسازی مشکل باشد، چنین کاهشی، مسئله‌ای جدی است. این مشکلات را می‌توان با قراردادن بوته به طریق نشان داده شده در شکل ۲۸ـ۱۵ به حداقل رساند. موقعیت کج، ورود آسان هوا را ممکن می‌سازد؛ یک درپوش تمیز بوته برای فرونشاندن شعله‌هایی که ممکن است گسترش یابند، باید در دسترس باشد.

گرمادادن با یک شعله کوتاه شروع می‌شود. با خروج نم و آغاز زغالی‌شدن کاغذ، دما به‌تدریج افزایش می‌یابد. شدت گرمایشی را که می‌تواند تحمل شود، می‌توان با مقدار دود خارج‌شده برآورد کرد. باریکه‌های نازک، عادی‌اند. افزایش قابل ملاحظه در مقدار دود نشان می‌دهد که کاغذ می‌خواهد شعله‌ور شود و گرمادادن باید به طور موقت قطع گردد. هر شعله‌ای که ظاهر شود باید آن را بلافاصله به کمک درپوش بوته خاموش کرد. (درپوش ممکن است در نتیجهٔ تراکم محصولات کربن‌دار تیره شود، این محصولات باید در نهایت توسط اشتعال از درپوش جدا شوند تا عدم وجود ذرات رسوب در آنها تأیید شود.) هنگامی‌که دود بیشتری



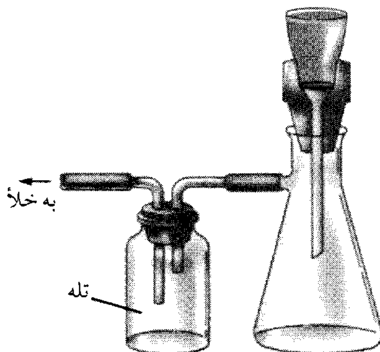
**شکل ۲۸ـ۱۵.** افروزش رسوب. وضعیت مناسب بوته برای زغال‌سازی اولیه

مشاهده نگردید، باقیماندهٔ کربن را با افزایش گرما، از بین می‌برند. سپس، گرمادادن شدید مورد نیاز می‌تواند اعمال شود.

این توالی معمولاً قبل از افروزش نهایی رسوب در کورهٔ موفلی که در آن اتمسفر کاهنده نامطلوب است، خواهد آمد.

### استفاده از بوته صافی

جایی‌که بوتهٔ صافی را می‌توان به جای کاغذ مورد استفاده قرار داد، آرایش صافی خلأ (شکل ۲۸ـ۱۶) به‌کار گرفته می‌شود. تله، بالن صافی را از منبع خلأ جدا می‌کند.




**شکل ۲۸ـ۱۶.** آرایش برای صاف‌کردن در خلأ

## ۲۸ و ـ ۴. قواعد برای دستکاری اشیای گرما داده شده

رعایت دقیق قواعد زیر امکان اتلاف تصادفی رسوب را به حداقل خواهد رساند.

۱ـ دستکاریهای ناآشنا را قبل از استفاده، تمرین کنید.

۲ـ هرگز یک شیء داغ را روی میز قرار ندهید. در عوض، آن‌را روی یک توری سیمی یا صفحهٔ سرامیکی مقاوم به گرما بگذارید.

۳ـ اجازه دهید بوته‌ای که در معرض شعله کامل یک مشعل یا در کورهٔ موفلی قرار گرفته است، قبل از انتقال آن به خشکانه به طور موقت (بر روی یک توری سیمی یا صفحهٔ سرامیکی) خنک شود.

۴ـ انبرها و انبرکهای به‌کار گرفته‌شده برای جابه‌جاکردن اشیای گرما داده شده را بسیار تمیز نگه دارید و نگذارید نوک آنها با میز تماس پیدا کند.

# ۲۸ ز . اندازه گیری حجم

اندازه‌گیری دقیق حجم مانند اندازه‌گیری دقیق جرم برای بسیاری از روشهای تجزیه‌ای حائز اهمیت است.

## ۲۸ ز ـ ۱. واحدهای حجم

واحد حجم *لیتر* (L) است که به صورت یک دسی‌متر مکعب تعریف می‌شود. *میلی‌لیتر* (mL) یک هزارم لیتر یا یک سانتیمتر مکعب ($cm^3$) است و در جایی مورد استفاده قرار می‌گیرد که لیتر واحد بزرگی برای جرم است.

## ۲۸ ز ـ ۲. اثر دما بر اندازه‌گیریهای حجم

حجم اشغال‌شده توسط جرم معینی از مایع، مانند حجم وسیله‌ای که مایع را طی اندازه‌گیری نگه می‌دارد، با دما تغییر می‌کند. به هر حال، اکثر وسایل اندازه‌گیری حجمی از شیشه ساخته می‌شوند که خوشبختانه ضریب انبساط کوچکی دارد. در نتیجه، نیازی نیست که تغییرات در حجم یک ظرف شیشه‌ای با دما در کارهای تجزیه‌ای معمولی درنظر گرفته شود.

ضریب انبساط برای محلولهای آبی رقیق (تقریباً ‎۰٫۰۲۵٪ / °C‎) به اندازه‌ای است که یک تغییر دمای ‎۵ °C‎ اثر محسوسی بر اعتمادپذیری اندازه‌گیریهای حجمی معمولی دارد.

**مثال ۲۸ـ۲**

‎۴۰٫۰۰ mL‎ نمونه از یک محلول آبی در دمای ‎۵ °C‎ برداشته می‌شود؛ این نمونه در ‎۲۰ °C‎ چه حجمی را اشغال می‌کند؟

$$V_{۲۰۰} = V_{۵۰} + ۰٫۰۰۰۰۲۵\ (۲۰ - ۵)\ (۴۰٫۰۰) = ۴۰٫۰۰ + ۰٫۰۰ + ۰٫۱۵ = ۴۰٫۱۵\,\mathrm{mL}$$

اندازه‌گیریهای حجمی را باید به یک دمای استاندارد ارجاع داد؛ این نقطه مرجع معمولاً $۲۰\,^\circ C$ است. دمای متداول در اکثر آزمایشگاهها نزدیک به $۲۰\,^\circ C$ است که نیاز به تصحیحات دما در اندازه‌گیریهای حجم محلولهای آبی را برطرف می‌کند. در مقابل، ممکن است ضریب انبساط مایعات آلی به تصحیحاتی برای تفاوتهای دمایی $۱\,^\circ C$ یا کمتر نیاز داشته باشد.

## ۲۸ ز ـ ۳. دستگاه برای اندازه‌گیری دقیق حجم

اندازه‌گیری اعتمادپذیر حجم با پی‌پت، *بورت* و *بالنهای حجم‌سنجی* انجام می‌شود.

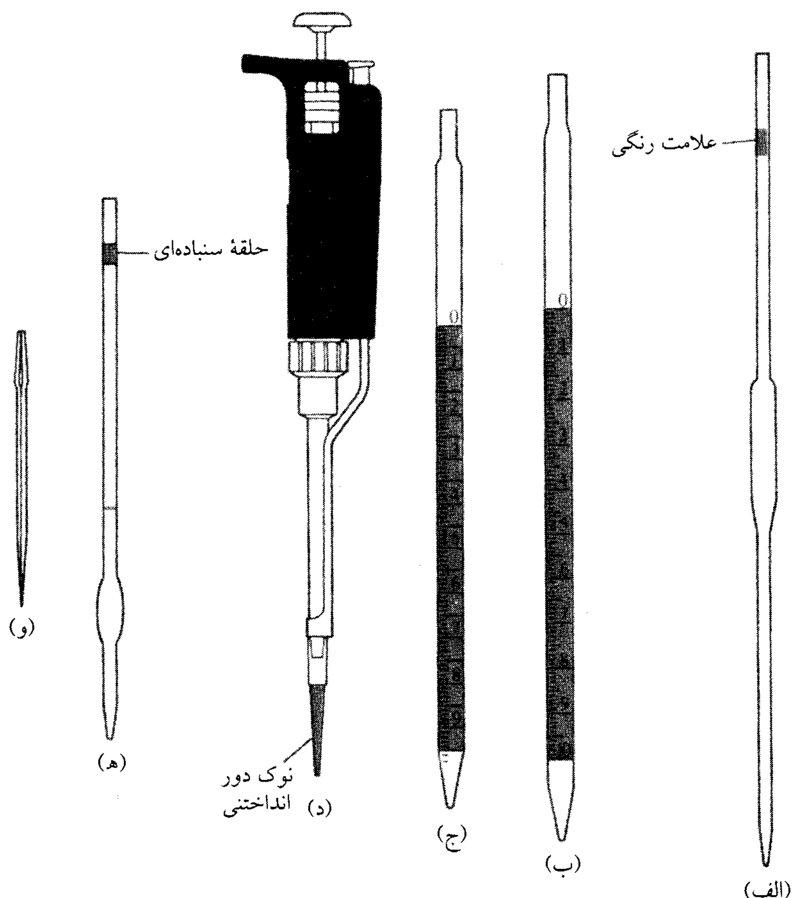
وسایل حجم‌سنجی توسط سازنده طوری علامتگذاری می‌شوند تا نه تنها طریق درجه‌بندی را نشان دهند (معمولاً TD برای «تحویل‌دادن» یا TC برای «در برداشتن»)، بلکه دمایی را که در آن درجه‌بندی انجام شده است نیز در اختیار بگذارند. پی‌پتها و بورتها معمولاً درجه‌بندی می‌شوند تا حجمهای مشخصی را تحویل دهند، در حالی‌که بالنهای حجم‌سنجی براساس در برداشتن، درجه‌بندی می‌شوند.

### پی‌پتها

پی‌پتها انتقال حجمهای دقیقاً معلومی را از یک ظرف به دیگری ممکن می‌سازند. انواع متداول پی‌پتها در شکل ۲۸ـ۱۷ نشان داده شده است؛ اطلاعات مربوط به کاربرد آنها در جدول ۲۸ـ۲ آمده است. پی‌پت حجم‌سنجی یا *انتقال* (شکل ۲۸ـ۱۷ الف) حجم ثابت منفردی بین ۰٫۵ و ۲۰۰ mL را تحویل می‌دهد. حجم بسیاری از چنین پی‌پتهایی به منظور سهولت شناسایی و انتخاب با علامت رنگی مشخص شده است. پی‌پتهای مدّرج (شکلهای ۲۸ـ۱۷ ب و ج) در واحدهای مناسب درجه‌بندی می‌شوند تا تحویل هر حجمی تا ظرفیت ماکسیمم در گسترهٔ ۰٫۱ تا ۲۵ mL را ممکن سازند.

پی‌پتهای حجم‌سنجی و مدّرج در آغاز تا یک علامت درجه‌بندی پر می‌شوند؛ طریقه‌ای که انتقال کامل می‌شود به نوع پی‌پت مخصوص بستگی دارد. به دلیل جاذبه موجود بین اکثر مایعات و شیشه، مقدارکمی از مایع بعد از آنکه پی‌پت خالی شود، به باقی‌ماندن در نوک پی‌پت تمایل دارد. این مایع باقیمانده هرگز از یک پی‌پت حجم‌سنجی یا برخی پی‌پتهای مدّرج به بیرون دمیده نمی‌شود؛ اما از انواع دیگر پی‌پتها به بیرون دمیده می‌شود (جدول ۲۸ـ۲).

ریز پی‌پتهای دستی اپندروف (شکل ۲۸ـ۱۷ د) حجمهای قابل تنظیمی از مایع در حدود میکرولیتر را تحویل می‌دهند. به کمک این پی‌پتها، حجم معلوم و قابل تنظیمی از هوا توسط فشاردادن دکمهٔ فشاری بالای پی‌پت ابتدا از طریق نوک دور انداختنی پلاستیکی جابه‌جا می‌شود. این دکمه پیستونی را که با فنر کار می‌کند تا هوا را از پی‌پت به بیرون براند، فعال




**شکل ۲۸ـ۱۷.** پی‌پتهای نوعی: (الف) حجم‌سنجی، (ب) مور، (ج) مربوط به سرم‌شناسی، (د) ریز پی‌پت اپیندروف، (هـ) استوالد ـ فولین (و) لامدا

می‌سازد. حجم هوای جابه‌جا شده را می‌توان با تنظیم یک ریزسنج رقمی قفل شوندهٔ واقع در جلوی وسیله، تغییر داد. سپس نوک پلاستیکی درون مایع قرار می‌گیرد و فشار از روی دکمه برداشته می‌شود که موجب می‌گردد تا مایع به درون نوک کشیده شود. پس از آن، نوک پی‌پت را در برابر دیوارهٔ ظرف گیرنده قرار می‌دهند و مجدداً دکمهٔ فشاری را به توقف اول فشار می‌دهند. پس از یک ثانیه، دکمهٔ فشاری را تا یک توقف دوم فشار می‌دهند، که کاملاً نوک را تخلیه می‌سازد. گسترهٔ حجم و دقت پی‌پتهای نوعی از این گونه، در حاشیه نشان داده شده است.

پی‌پتهای خودکار بی‌شماری برای مواردی که به تکرار تحویل حجم ویژه‌ای نیاز است، در دسترس‌اند. علاوه بر این، پی‌پتهای میکرولیتری موتوری، با کنترل کامپیوتری هم‌اکنون در

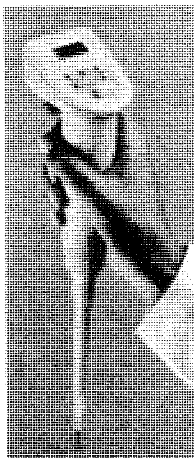
| ظرفیت، mL | خطا، mL |
|---|---|
| ۰٫۵ | ±۰٫۰۰۶ |
| ۱ | ±۰٫۰۰۶ |
| ۲ | ±۰٫۰۰۶ |
| ۵ | ±۰٫۰۱ |
| ۱۰ | ±۰٫۰۲ |
| ۲۰ | ±۰٫۰۳ |
| ۲۵ | ±۰٫۰۳ |
| ۵۰ | ±۰٫۰۵ |
| ۱۰۰ | ±۰٫۰۸ |

خطاها، پی‌پتهای انتقال دستهٔ الف

دسترس است (شکل ۲۸ـ۱۸ را ببینید). این وسایل برنامه‌ریزی می‌شوند تا به عنوان پی‌پتها، توزیع‌کننده‌های حجمهای چندگانه، بورتها و به عنوان وسیله‌ای برای رقیق‌کردن نمونه‌ها عمل کنند. حجم مورد نظر در صفحه کلید وارد و روی صفحه نمایش داده می‌شود. پیستونی که با موتور رانده می‌شود مایع را توزیع می‌کند. حجمهای ماکسیمم در گسترهٔ ۱۰ تا ۲۵۰۰$\mu$L قرار دارد.

## بورتها

بورتها مانند پی‌پتهای مدرج، تجزیه‌گر را قادر می‌سازند تا هر حجمی تا ماکسیمم ظرفیت بورت



**شکل ۲۸ـ۱۸.** پی‌پت موتوری دستی که با باتری کار می‌کند.

جدول ۲۸ـ۲ مشخصات پی‌پتها

| نام | نوع درجه‌بندی * | عمل | ظرفیت موجود، mL | نوع خالی‌کردن |
|---|---|---|---|---|
| حجم‌سنجی | TD | تحویل حجم ثابت | ۱ تا ۲۰ | آزاد |
| مور | TD | تحویل حجمهای متغیر | ۱ تا ۲۵ | تا خط درجه‌بندی پایین |
| سرم‌شناسی | TD | تحویل حجمهای متغیر | ۱ر۰ تا ۱۰ | آخرین قطره را با دمیدن خارج کنید** |
| سرم‌شناسی | TD | تحویل حجمهای متغیر | ۱ر۰ تا ۱۰ | تا خط درجه‌بندی پایین |
| استوالد ـ فولین | TD | تحویل حجم ثابت | ۵ر۰ تا ۱۰ | آخرین قطره را با دمیدن خارج کنید** |
| لامدا | TC | تحویل حجم ثابت | ۰۰۱ر۰ تا ۲ | با حلال مناسب شستشو دهید |
| لامدا | TD | تحویل حجم ثابت | ۰۰۱ر۰ تا ۲ | آخرین قطره را با دمیدن خارج کنید* |
| اپندروف | TD | تحویل حجم متغیر یا ثابت | ۰۰۱ر۰ تا ۱ | نوک به‌وسیله جابه‌جایی هوا خالی می‌شود |

* TD: برای تحویل دادن؛ TC: برای در برداشتن.

** یک حلقهٔ زبر نزدیک دهانهٔ بالایی پی‌پتهایی که اخیراً ساخته می‌شوند نشان می‌دهد که آخرین قطره باید با دمیدن خارج شود.

را انتقال دهد. دقت قابل حصول با بورت به طور قابل توجهی بیشتر از دقت با پی‌پت است.

بورت متشکل از یک لولهٔ درجه‌بندی شده برای نگهداری تیترکننده، به اضافهٔ یک شیر است که با آن جریان تیترکننده کنترل می‌شود. این شیر منبع اصلی تفاوت بورتهاست. ساده‌ترین شیر شامل یک دانهٔ تسبیح شیشه‌ای کاملاً آب‌بندی شده در درون یک لولهٔ لاستیکی کوتاه است که بورت و نوک آن را به یکدیگر مرتبط می‌سازد؛ تنها هنگامی‌که لوله تغییر شکل دهد، جریان مایع از دانهٔ تسبیح عبور می‌کند.

بورت مجهز به شیر شیشه‌ای برای دریچه، بر یک مادهٔ روان‌کننده بین سطوح شیشه سنباده‌ای شیر و لوله جهت آب‌بندی محکم تکیه دارد. برخی محلولها، مخصوصاً بازها در اثر تماس طولانی باعث بسته‌شدن شیر شیشه‌ای می‌شوند؛ از این‌رو، پس از هر بار استفاده، به تمیزکردن نیاز خواهد بود. شیرهای ساخته شده از تفلون معمولاً در دسترس است؛ این شیرها تحت تأثیر اکثر واکنشگرهای متداول قرار می‌گیرند و به روان‌کننده نیاز ندارند.

گستره و دقت میکروپی‌پتهای اپندروف نوعی

| گسترهٔ حجم، $\mu L$ | انحراف استاندارد، $\mu L$ |
|---|---|
| ۱ تا ۲۰ | <۰٫۰۴ @ ۲$\mu$L |
| | <۰٫۰۶ @ ۲۰$\mu$L |
| ۱۰ تا ۱۰۰ | <۰٫۱۰ @ ۱۵$\mu$L |
| | <۰٫۱۵ @ ۱۰۰$\mu$L |
| ۲۰ تا ۲۰۰ | <۰٫۱۵ @ ۲۵$\mu$L |
| | <۰٫۳۰ @ ۲۰۰$\mu$L |
| ۱۰۰ تا ۱۰۰۰ | <۰٫۶ @ ۲۵۰$\mu$L |
| | <۱٫۳ @ ۱۰۰۰$\mu$L |
| ۵۰۰ تا ۵۰۰۰ | <۳ @ ۱٫۰$\mu$L |
| | <۸ @ ۵٫۰$\mu$L |

خطاها، بورتهای دسته الف

| حجم، mL | خطا، mL |
|---|---|
| ۵ | ±۰٫۰۱ |
| ۱۰ | ±۰٫۰۲ |
| ۲۵ | ±۰٫۰۳ |
| ۵۰ | ±۰٫۰۵ |
| ۱۰۰ | ±۰٫۲۰ |

### بالنهای حجم‌سنجی

بالنهای حجم‌سنجی با ظرفیتهایی در گسترهٔ ۵ mLتا ۵ L ساخته و معمولاً درجه‌بندی می‌شوند تا هنگام پرشدن تا خط حک شده روی گردن آنها، حجم مشخصی را در برگیرند. بالنها برای تهیهٔ محلولهای استاندارد و رقیق‌کردن نمونه‌ها تا حجمی ثابت، قبل از برداشتن حجمهایی با پی‌پت، به‌کار برده می‌شوند. بعضی از آنها نیز براساس تحویل‌دادن درجه‌بندی می‌شوند؛ این بالنها به‌سادگی به وسیلهٔ دو خط مرجع روی گردن قابل تشخیص‌اند. در صورتی‌که تحویل حجم ذکرشده مورد نظر باشد، بالن تا خط بالایی پر می‌شود. (طرح بالنهای حجم‌سنجی نوعی را در شکل ۲۸-۱۹ ببینید.)

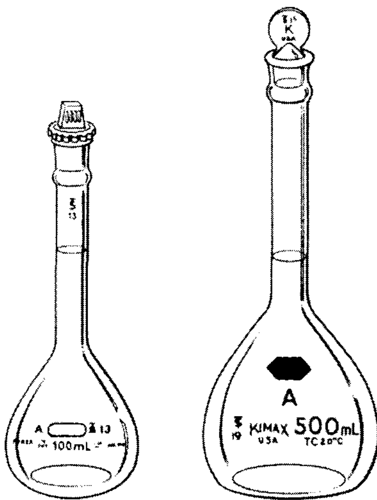
## ۲۸ ز ـ ۴. ملاحظات کلی مربوط به استفاده از وسایل حجم‌سنجی

نشانهٔ حجم بر روی تجهیزات حجم‌سنجی تمیز توسط سازندگان حک می‌شود. در صورتی‌که بخواهیم این نشانه‌ها معانی ذکرشدهٔ خود را داشته باشند، به همان میزان از پاکیزگی در آزمایشگاه نیاز خواهد بود. تنها سطوح شیشه‌ای تمیز، فیلم یکنواختی از مایع را نگه می‌دارند. گرد و غبار یا چربی باعث شکستهایی در این فیلم می‌شود؛ وجود این شکستها نشانگر قطعی یک سطح کثیف است.

**یک حجم کسر اندازه‌گیری‌شده‌ای از حجم یک نمونهٔ مایع است.**

خطاها، بالنهای حجم‌سنجی دسته الف

| ظرفیت، mL | خطا، mL |
|---|---|
| ۵ | ±۰٫۰۲ |
| ۱۰ | ±۰٫۰۲ |
| ۲۵ | ±۰٫۰۳ |
| ۵۰ | ±۰٫۰۵ |
| ۱۰۰ | ±۰٫۰۸ |
| ۲۵۰ | ±۰٫۱۲ |
| ۵۰۰ | ±۰٫۲۰ |
| ۱۰۰۰ | ±۰٫۳۰ |
| ۲۰۰۰ | ±۰٫۵۰ |




**شکل ۲۸-۱۹.** بالنهای حجم‌سنجی نوعی

### تمیزکردن

خیساندن مختصر در محلول گرم پاکساز معمولاً برای زدودن روغن و لکه‌ای که موجب شکست در فیلمهای آب می‌شوند، کافی است. از خیساندن طولانی باید اجتناب شود، زیرا ممکن است یک سطح یا حلقهٔ سخت در سطح تماس پاکساز / هوا به وجود آید. این حلقه را نمی‌توان از بین برد و حلقه باعث شکستی در فیلم می‌شود که سودمندی وسیله را نابود می‌سازد.

پس از تمیزکردن، دستگاه باید کاملاً با آب شیر و سپس با سه یا چهار قسمت آب مقطر آبکشی شود. ظروف حجم‌سنجی خشک به‌ندرت مورد نیازند.

### اجتناب از اختلاف منظر

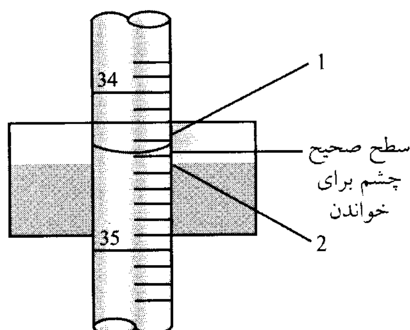
سطح بالایی مایع محبوس در یک لولهٔ باریک، یک خمیدگی قابل توجه یا *هلاله* نشان می‌دهد. در عمل متداول است که ته هلاله را به عنوان نقطه مرجع در درجه‌بندی و استفاده از وسایل حجم‌سنجی به‌کار گیرند. این مینیمم را می‌توان با نگه‌داشتن یک ورق غیرشفاف یا یک قطعهٔ کاغذ در پشت درجه‌بندیها، با دقت بیشتری مشخص کرد (شکل ۲۸-۲۰).

در خواندن حجمها، چشم شما باید با مایع همسطح باشد تا از خطای ناشی از *اختلاف منظر* اجتناب شود؛ وضعیتی که موجب شود اگر هلاله را از بالا نگاه کنیم، حجم کمتر از حجم واقعی، و در صورتی‌که هلاله را از پایین نگاه کنیم، حجم بزرگتر از حجم واقعی به نظر آید (شکل ۲۸-۲۰).

---

**هلاله، سطح خمیدهٔ مایع در سطح تماس آن با اتمسفر است.**

---




**شکل ۲۸-۲۰.** روش خواندن بورت. چشم باید با هلاله همسطح باشد. عدد خوانده شده ۳۴٫۳۹ mL است. اگر از موقعیت ۱ نگاه کنیم، عدد خوانده شده کوچکتر از ۳۴٫۳۹ mL خواهد بود، از موقعیت ۲، عدد بزرگتر به نظر خواهد رسید.

---

**اختلاف منظر عبارت است از جابه‌جایی ظاهری سطح یک مایع یا عقربه، همچنان‌که مشاهده‌کننده موقعیت خود را تغییر می‌دهد. اختلاف هنگامی رخ می‌دهد که شیء از وضعیتی که نسبت به شیء قائم‌الزاویه نیست، مشاهده شود.**

---

## ۲۸ ز - ۵. دستورکار برای استفاده از پی‌پت

دستورکارهای زیر به‌ویژه مربوط به پی‌پتهای حجم‌سنجی است، اما برای انواع دیگر پی‌پتها نیز می‌توان آنها را تعدیل کرد.

مایع با اعمال خلأ جزئی به داخل پی‌پت کشیده می‌شود. هرگز *نباید از دهان خود برای مکیدن استفاده کنید، زیرا امکان قورت‌دادن مایعی که پی‌پت می‌شود، وجود دارد.* در عوض، از یک حباب مکندهٔ لاستیکی (شکل ۲۸-۲۱ الف) یا لولهٔ لاستیکی متصل به منبع خلأ استفاده کنید.

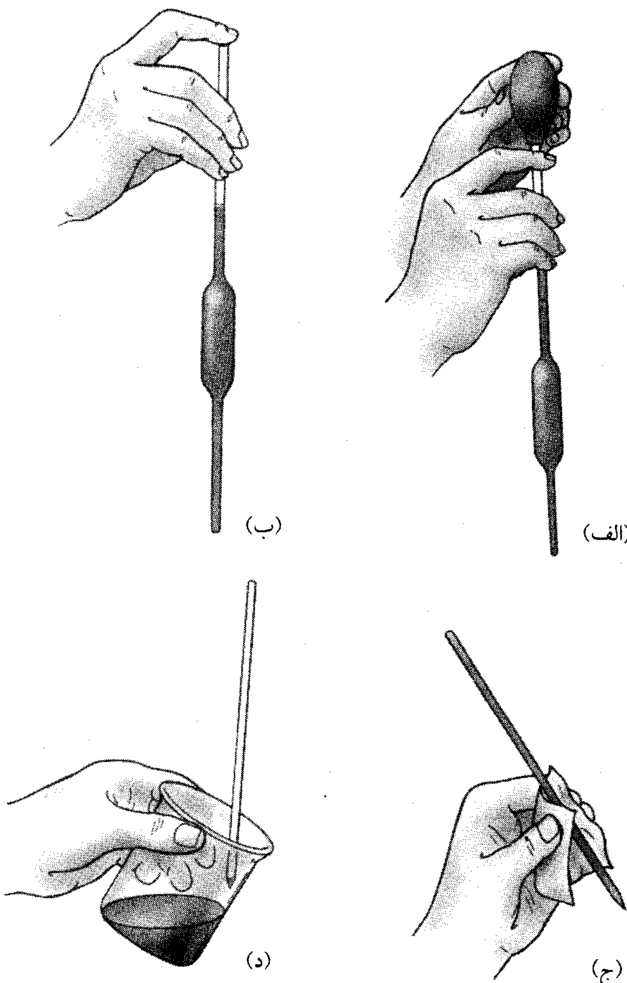
### تمیزکردن

از حباب لاستیکی برای کشیدن محلول پاکساز به سطح ۲ تا ۳ cm بالای نشانهٔ درجه‌بندی پی‌پت، استفاده کنید. این محلول را دور بریزید و سپس پی‌پت را با چند قسمت از آب شیر آبکشی کنید. پی‌پت را برای شکست در فیلم آب، بازرسی کنید؛ در صورت نیاز این قسمت از چرخهٔ تمیزکردن را تکرار کنید. در نهایت، پی‌پت را تا حدود یک‌سوم ظرفیت آن با آب مقطر پر کنید و به‌دقت آن را طوری بچرخانید که سطح داخلی آن کاملاً تر شود. این مرحلهٔ آبکشی را حداقل دوبار تکرار کنید.

### اندازه‌گیری حجم

برای کشیدن حجم کوچکی از مایع مورد اندازه‌گیری به داخل پی‌پت، از حباب لاستیکی استفاده

و سطح داخلی آن را کاملاً تر کنید. این عمل را حداقل با دو قسمت دیگر تکرار کنید. سپس پی‌پت را به‌دقت تا حدی بالاتر از نشانهٔ درجه‌بندی پر کنید (شکل ۲۸ـ۲۱ الف). فوراً حباب را با *انگشت سبابه* جایگزین کنید تا از خارج‌شدن مایع جلوگیری شود (شکل ۲۸ـ۲۱ ب). مطمئن شوید که هیچ حبابی در تودهٔ مایع یا کفی در سطح وجود ندارد. پی‌پت را کمی از حالت عمودی کج کنید و بیرون آن را از مایع چسبنده به آن پاک کنید (شکل ۲۸ـ۲۱ ج). نوک پی‌پت را به دیوارهٔ ظرف شیشه‌ای (نه قسمتی از ظرف که حجم باید به آن انتقال یابد) تماس دهید و توسط آزادکردن جزئی انگشت سبابه، اجازه دهید مایع به‌کندی بچکد (یادداشت ۱). هنگامی‌که ته




**شکل ۲۸ـ۲۱.** مراحل برداشتن یک حجم

هلاله دقیقاً بر نشانهٔ درجه‌بندی منطبق شد، جریان بیشتر مایع را متوقف کنید. سپس نوک پی‌پت را در داخل ظرف گیرنده قرار دهید و بگذارید مایع خارج شود. هنگامی‌که جریان آزاد متوقف شد، نوک پی‌پت را برای ده ثانیه تمام در تماس با دیوارهٔ داخلی ظرف گیرنده قرار دهید (شکل ۲۸-۲۱ د). در نهایت، پی‌پت را با یک حرکت چرخشی خارج کنید تا هرگونه قطرهٔ چسبیده به نوک آن خارج شود. حجم کوچکی که داخل نوک پی‌پت حجم‌سنجی باقی می‌ماند نباید به داخل ظرف گیرنده دمیده یا آبکشی شود (یادداشت ۲).

### یادداشتهای استفاده از پی‌پت

۱ـ مایع را به بهترین وجه می‌توان در سطحی ثابت نگه داشت در صورتی‌که انگشت سبابه کمی مرطوب باشد. رطوبت خیلی زیاد، کنترل را غیرممکن می‌سازد.

۲ـ پس از استفاده، پی‌پت را کاملاً آبکشی کنید.

## ۲۸ ز ـ ٦. دستورکار برای استفاده از بورت

قبل از استفاده از بورت، باید آن را کاملاً تمیز کرد؛ علاوه براین، شیر آن باید آب‌بندی شود. به منظور جلوگیری از نشت‌کردن، شیرهای شیشه‌ای باید با لایه نازکی از یک روان‌کننده پوشیده شوند. شیرهای تفلونی مناسبترند، زیرا به هیچ روان‌کننده‌ای نیاز ندارند.

---

**اعداد خوانده شده توسط بورت را باید با دقت mL ۰٫۰۱ برآورد کرد.**

---

### تمیزکردن

لولهٔ بورت را با پاکساز و یک برس بلند کاملاً تمیز کنید. با آب شیر و سپس آب مقطر به طور کامل آبکشی نمایید. برای شکستهای فیلم آب، بازرسی کنید. در صورت نیاز، عمل را تکرار کنید.

### روغن‌کاری شیر شیشه‌ای

تمام روغنهای کهنه را با یک حولهٔ کاغذی از شیر شیشه‌ای و لولهٔ آن با دقت پاک و هر دو قسمت را کاملاً خشک کنید. شیر را کمی روغن کاری کنید، مراقب باشید روغن وارد قسمتهای نزدیک سوراخ نشود. شیر را درون لوله قرار دهید و با اعمال فشار کمی، آن را قویاً به طرف داخل بچرخانید. چنانچه مقدار مناسبی روغن به‌کار برده شود (۱) سطح تماس بین شیر و لوله تقریباً شفاف به نظر می‌رسد، (۲) شیر کاملاً آب‌بندی می‌شود و (۳) هیچ‌گونه روغنی به نوک شیر وارد نمی‌شود (یادداشتهای ۱ و ۲).

## پرکردن

مطمئن شوید که شیر بسته است. ۵ تا ۱۰ mL از تیترکننده بیفزایید، بورت را کج کنید، به‌دقت بچرخانید تا درون آن کاملاً تر شود. بگذارید مایع از نوک بورت خارج شود. *این عمل را حداقل دوبار دیگر تکرار کنید.* سپس بورت را تا بالای نشانهٔ صفر پر کنید. با چرخاندن سریع شیر و اجازهٔ عبور مقدار کمی از تیترکننده، حبابهای هوا را از نوک شیر خارج کنید. در نهایت، سطح مایع را به صفر یا کمی زیر صفر برسانید. برای زهکشی صبر کنید (حدود ۱ دقیقه) و سپس حجم اولیه را با دقت ۰٫۰۱ mL ثبت کنید (یادداشت ۳).

## تیتراسیون

شکل ۲۸ـ۲۲ روش ترجیجی برای دستکاری شیر بورت در شکل ۲۸ـ۲۲ نشان داده شده است؛ هنگامی‌که دست شما به صورت نشان داده شده قرار گیرد، هر تمایلی برای حرکت افقی شیر در جهت استقرار محکمتر آن خواهد بود. مطمئن شوید که نوک بورت در داخل ظرف تیتراسیون (معمولاً یک بالن) قرار دارد. تیترکننده را در حجمهای ۱ میلی‌لیتری اضافه کنید. نمونه را پیوسته بچرخانید (یا هم بزنید) تا مطمئن شوید که کاملاً مخلوط شده است. با پیشرفت تیتراسیون، اندازهٔ حجمهای اضافه‌شده را کاهش دهید؛ تیترکننده را در نزدیکی نقطه پایانی قطره‌قطره بیفزایید (یادداشتهای ۴ و ۵). هنگامی که تشخیص دادید تنها به چند قطرهٔ دیگر نیاز است، دیواره‌های ظرف را آبکشی کنید (یادداشت ۶). برای تکمیل تیتراسیون اجازهٔ زهکشی (حداقل ۳۰ ثانیه) بدهید. سپس حجم نهایی را مجدداً با دقت ۰٫۰۱ mL ثبت کنید.

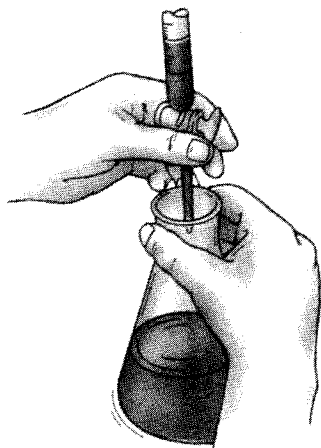
## یادداشتها

۱ـ استفاده از روغنهای سیلیکون توصیه نمی‌شود؛ از بین‌بردن آلودگی با چنین موادی، در صورتی‌که غیرممکن نباشد، مشکل است.

۲ـ مادام که جریان مایع متوقف نشده است، گیرکردن نوک بورت با روغن شیر مسئله‌ای جدی نیست. خارج‌کردن روغن با حلالهای آلی به بهترین وجه انجام می‌شود. توقف مایع طی تیتراسیون را توسط گرم‌کردن *آرام* نوک بورت با یک کبریت روشن می‌توان برطرف کرد.

۳ـ قبل از استفاده مجدد از بورت پس از سوارکردن آن، توصیه می‌شود آن را برای نشت امتحان کنید. بورت را به‌آسانی با آب پر کنید و مطمئن شوید که حجم خوانده شده با گذشت زمان تغییر نمی‌کند.

۴ـ بسیاری از شیمیدانان هنگام برخورد با یک تیتراسیون ناآشنای ویژه، یک نمونه اضافی تهیه می‌کنند. از آنجا که این نمونهٔ اضافی جهت آشکارسازی ماهیت نقطه پایانی و ارزیابی تقریبی حجم تیترکننده مورد نیاز به‌کار می‌رود، هیچ دقتی در تیتراسیون آن به عمل نمی‌آید. این



**شکل ۲۸ـ۲۲.** روش متداول برای دستکاری شیر بورت

قربانی‌کردن عمدی یک نمونه، اغلب به صرفه‌جویی کلی در زمان تیتراسیون منجر می‌شود.

۵ـ افزایش حجمهای کوچکتر از یک قطره را می‌توان با خارج‌کردن حجم کمی از تیترکننده برای تشکیل قطره در نوک بورت و سپس تماس نوک با دیوارهٔ بالن ممکن ساخت. سپس این قطرهٔ جزئی به طریق ذکرشده در یادداشت ۳ با تودهٔ مایع ترکیب می‌شود.

۶ـ به جای آبکشی بالن در انتهای تیتراسیون، می‌توان آن را طوری کج کرد و چرخاند که تودهٔ مایع تمام قطره‌های چسبیده به سطح داخلی را دربر گیرد.

## ۲۸ ز ـ ۷. دستورکار برای استفاده از بالن حجم‌سنجی

بالنهای حجم‌سنجی را قبل از استفاده باید با پاکساز شست و کاملاً آبکشی کرد. بالنها به‌ندرت به خشک‌کردن نیاز دارند. با وجود این، در صورت لزوم، خشک‌کردن توسط بستن بالن در یک موقعیت وارونه به بهترین نحو انجام می‌شود. واردکردن یک لولهٔ شیشه‌ای متصل به خط خلأ، فرایند را تسریع می‌کند.

### توزین مستقیم به داخل بالن حجم‌سنجی

تهیهٔ مستقیم یک محلول استاندارد مستلزم واردکردن جرم معلومی از مادهٔ حل شونده به داخل بالن حجم‌سنجی است. یک قیف مخصوص گرد امکان اتلاف جامد طی انتقال را به حداقل می‌رساند. قیف را کاملاً آبکشی و محلولهای شستشو را در بالن جمع‌آوری کنید.

چنانچه انحلال حل شونده به گرما نیاز داشته باشد، ممکن است روش بالا نامناسب باشد. در عوض، جسم جامد را داخل بشر یا بالن وزن کنید، حلال را بیفزایید، جهت انحلال مادهٔ حل

شونده گرما دهید و بگذارید محلول تا دمای اتاق خنک شود. این محلول را مطابق توضیحات بخش زیر به طور کمّی به بالن حجم‌سنجی منتقل کنید.

### انتقال کمّی مایع به‌داخل بالن حجم‌سنجی

قیفی را داخل گردن بالن حجم‌سنجی وارد کنید؛ برای انتقال مستقیم مایع از بشر به داخل قیف از میلهٔ همزن استفاده کنید. آخرین قطرهٔ مایع را با میلهٔ همزن از بشر آزاد کنید. هم میلهٔ همزن و هم داخل بشر را با آب مقطر، آبکشی و محلول شستشو را مانند قبل به بالن حجم‌سنجی منتقل کنید. فرایند آبکشی را *حداقل* دوبار دیگر تکرار کنید.

### رقیق‌کردن تا نشانه

پس از انتقال مادهٔ حل شونده، بالن را تا نیمه پر کنید و محتوی آن را بچرخانید تا انحلال تسریع شود. حلال بیشتری بیفزایید و مجدداً خوب مخلوط کنید. سطح مایع را تقریباً به نشانه برسانید و کمی صبر کنید (حدود ۱ دقیقه)؛ سپس از قطره‌چکان برای افزایش نهایی حلال مورد نیاز استفاده کنید (یادداشت). درپوش بالن را محکم ببندید و کراراً آن را وارونه کنید تا از مخلوط‌شدن کامل اطمینان حاصل نمایید. محتوای بالن را به یک بطری ذخیره که یا خشک است یا با چند قسمت کوچک از محلول بالن کاملاً آبکشی شده است انتقال دهید.

---

**مادهٔ حل‌شونده *قبل از* رقیق‌کردن تا نشانه، باید کاملاً حل شود.**

---

**یادداشت.** در صورتی‌که سطح مایع به طور تصادفی از نشانهٔ درجه‌بندی بالاتر رود، که بعضی اوقات اتفاق می‌افتد، می‌توان محلول را با تصحیح برای حجم اضافی، نگه داشت. برای مشخص‌کردن محل هلاله از برچسب استفاده کنید. پس از اینکه بالن خالی شد، مجدداً آن را با آب نشانه حک‌شده تجاری پر کنید. برای اندازه‌گیری حجم اضافی مورد نیاز جهت پرکردن بالن طوری که هلاله در محل نشانهٔ برچسب‌دار قرار گیرد، از بورت استفاده کنید. هنگام محاسبه غلظت محلول، این حجم باید به حجم اسمی بالن اضافه شود.

## ۲۸ ح . درجه‌بندی ظروف حجم‌سنجی

ظرف شیشه‌ای حجم‌سنجی به وسیلهٔ تعیین جرم یک مایع (معمولاً آب مقطر) با چگالی و دمای معلوم که در وسیله‌ای موجود است (یا توسط آن وسیله تحویل داده می‌شود)، مدرج می‌گردند. از آنجا که چگالی آب با چگالی وزنه‌ها کاملاً متفاوت است، در انجام درجه‌بندی باید تصحیح شناوری را انجام داد (بخش ۲۸ د ـ ۴).

محاسبات مربوط به درجه‌بندی، با اینکه مشکل نیستند، تا حدی گرفتاری دارند. ابتدا، داده‌های توزین خام با استفاده از معادلهٔ ۲۸ـ۱ برای شناوری تصحیح می‌شوند. سپس، حجم دستگاه در دمای درجه‌بندی ($T$) از تقسیم چگالی مایع در آن دما بر جرم تصحیح‌شده به دست می‌آید. در نهایت، این حجم مانند مثال ۲۸ـ۲، برای دمای استاندارد $۲۰\,^{\circ}C$ تصحیح می‌شود.

جدول ۲۸ـ۳ برای آسان‌کردن محاسبات مشکل درجه‌بندی تهیه شده است. تصحیحات برای شناوری نسبت به وزنه‌های فولاد زنگ نزن یا برنجی (تفاوت در چگالی بین این دو به اندازه‌ای کوچک است که می‌توان از آن صرفنظر کرد) و برای تغییر حجم آب و ظروف شیشه‌ای در این داده‌ها گنجانده شده است. از ضرب‌کردن جرم آب در دمای T در ضریب مناسبی از جدول ۲۸ـ۳، این جرم به (۱) حجم مربوط در آن دما یا (۲) حجم در دمای $۲۰\,^{\circ}C$ تبدیل می‌شود.

### مثال ۲۸ـ۳

یک پی‌پت ۲۵ میلی‌لیتری که در برابر وزنه‌های فولاد زنگ‌نزن در $۲۵\,^{\circ}C$ مدرج شده است، ۲۴٫۹۷۶ g آب تحویل می‌دهد. با استفاده از داده‌های جدول ۲۸ـ۳، حجم تحویل داده شده به وسیله این پی‌پت را در $۲۵\,^{\circ}C$ و $۲۰\,^{\circ}C$ محاسبه کنید.

در $۲۵\,^{\circ}C$ : $V = ۲۴٫۹۷۶\,g \times ۱٫۰۰۴۰\,mL/g = ۲۵٫۰۸\,mL$

در $۲۰\,^{\circ}C$ : $V = ۲۴٫۹۷۶\,g \times ۱٫۰۰۳۷\,mL/g = ۲۷٫۰۷\,mL$

## ۲۸ ح ـ ۱. دستورهای کلی برای کار درجه‌بندی

تمام ظروف حجم‌سنجی قبل از مدرج‌کردن باید تا حد امکان عاری از شکست در فیلم آب باشند. بورتها و پی‌پتها به خشک‌کردن نیازی ندارند؛ بالنهای حجم‌سنجی باید کاملاً در دمای اتاق عاری از آب و خشک شوند. آب مورد استفاده برای مدرج‌کردن باید در تعادل گرمایی با محیط اطراف خود باشد. این عمل را می‌توان با قراردادن آب از قبل در محیط، یادداشت‌کردن دمای آن در فواصل زمانی متعدد و منتظربودن تا اینکه دیگر تغییر دمایی رخ ندهد، به بهترین وجه انجام داد.

هر چند می‌توان از یک ترازوی تجزیه‌ای برای مدرج‌کردن استفاده کرد، به استثنای حجمهای بسیار کوچک، توزین با دقت میلی‌گرم برای تمام موارد دیگر کاملاً مناسب است. بنابراین ترازوی تک‌کفه‌ای با حساسیت میلی‌گرم به‌سهولت مورد استفاه قرار می‌گیرند. بطریهای توزین یا بالنهای مخروطی کوچک درپوش‌دار را می‌توان به عنوان ظروف دریافت‌کننده برای مایع درجه‌بندی به کار برد.

### درجه‌بندی پی‌پت حجم‌سنجی

جرم ظرف دریافت‌کننده درپوشدار خالی را با دقت میلی‌گرم تعیین کنید. قسمتی از آب به تعادل

**جدول ۲۸ـ۳** حجم اشغال‌شده توسط G ۱٫۰۰۰ آبی که در هوا نسبت به وزنه‌های فولاد زنگ‌نزن توزین شده است.[1]

| دما، $T$، °C | حجم، mL: در دمای $T$ | تصحیح‌شده به °C ۲۰ |
|---|---|---|
| ۱۰ | ۱٫۰۰۱۳ | ۱٫۰۰۱۶ |
| ۱۱ | ۱٫۰۰۱۴ | ۱٫۰۰۱۶ |
| ۱۲ | ۱٫۰۰۱۵ | ۱٫۰۰۱۷ |
| ۱۳ | ۱٫۰۰۱۶ | ۱٫۰۰۱۸ |
| ۱۴ | ۱٫۰۰۱۸ | ۱٫۰۰۱۹ |
| ۱۵ | ۱٫۰۰۱۹ | ۱٫۰۰۲۰ |
| ۱۶ | ۱٫۰۰۲۱ | ۱٫۰۰۲۲ |
| ۱۷ | ۱٫۰۰۲۲ | ۱٫۰۰۲۳ |
| ۱۸ | ۱٫۰۰۲۴ | ۱٫۰۰۲۵ |
| ۱۹ | ۱٫۰۰۲۶ | ۱٫۰۰۲۶ |
| ۲۰ | ۱٫۰۰۲۸ | ۱٫۰۰۲۸ |
| ۲۱ | ۱٫۰۰۳۰ | ۱٫۰۰۳۰ |
| ۲۲ | ۱٫۰۰۳۳ | ۱٫۰۰۳۲ |
| ۲۳ | ۱٫۰۰۳۵ | ۱٫۰۰۳۴ |
| ۲۴ | ۱٫۰۰۳۷ | ۱٫۰۰۳۶ |
| ۲۵ | ۱٫۰۰۴۰ | ۱٫۰۰۳۷ |
| ۲۶ | ۱٫۰۰۴۳ | ۱٫۰۰۴۱ |
| ۲۷ | ۱٫۰۰۴۵ | ۱٫۰۰۴۳ |
| ۲۸ | ۱٫۰۰۴۸ | ۱٫۰۰۴۶ |
| ۲۹ | ۱٫۰۰۵۱ | ۱٫۰۰۴۸ |
| ۳۰ | ۱٫۰۰۵۴ | ۱٫۰۰۵۲ |

رسیده در آن دما را با پی‌پت به ظرف دریافت‌کننده منتقل کنید، ظرف و محتویات آن را (مجدداً با دقت میلی‌گرم) وزن و جرم آب تحویل داده شده را از تفاوت این دو جرم، محاسبه کنید. با کمک جدول ۲۸ـ۳، حجم تحویل داده شده را حساب نمایید. چند بار مدرج‌کردن را تکرار کنید؛

۱. تصحیحات برای شناوری (وزنه‌های فولاد زنگ‌نزن) و تغییر در حجم ظرف اعمال شده است.

میانگین حجم تحویل داده شده و انحراف استاندارد آن را محاسبه کنید.

## درجه‌بندی بورت

بورت را با آبی که در آن دما به تعادل رسیده است پر کنید و مطمئن شوید که هیچ حباب هوایی در نوک آن وجود ندارد. حدود یک دقیقه برای زهکشی صبر کنید؛ سپس سطح مایع را پایین بیاورید تا ته هلاله روی نشانه mL ۰٫۰۰ تنظیم شود. نوک بورت را با دیوارهٔ بشر تماس دهید تا هر گونه قطرهٔ چسبیده به آن جدا شود. ده دقیقه صبر کنید و مجدداً حجم را بخوانید، در صورتی‌که شیر خوب آب‌بندی شده باشد، نباید تغییر محسوسی مشاهده شود. طی این مدت، بالن مخروطی ۱۲۵ میلی‌لیتری با درپوش پلاستیکی را (با دقت میلی‌گرم) وزن کنید.

پس از اطمینان از آب‌بندی شیر، تقریباً mL ۱۰ از آب را به‌کندی (در حدود mL/min ۱۰) به بالن انتقال دهید. نوک بورت را به دیوارهٔ بالن تماس دهید. یک دقیقه صبر کنید. حجمی را که ظاهراً تحویل داده شده است (با دقت mL ۰٫۰۱) یادداشت و مجدداً بورت را پر کنید. بالن و محتویات آن را با دقت میلی‌گرم وزن کنید، تفاوت بین این جرم و مقدار اولیه، جرم آب تحویل داده شده را در اختیار قرار می‌دهد. برای تبدیل این جرم به حجم واقعی از جدول ۲۸ـ۳ استفاده کنید. حجم ظاهری را از حجم واقعی کم کنید. این تفاوت، تصحیحی است که باید برحجم ظاهری اعمال شود تا حجم واقعی به دست آید. مدرج‌کردن را تا هنگامی‌که توافقی در محدودهٔ mL ۰٫۰۲± حاصل شود، تکرار کنید.

مجدداً از نشانهٔ صفر شروع کنید، این بار با تحویل‌دادن حدود ml ۲۰ به ظرف دریافت‌کننده، مدرج‌کردن را تکرار کنید. بورت را در فواصل ۱۰ میلی‌لیتری در حجم کل آن امتحان کنید. یک منحنی از تصحیحی که باید اعمال شود برحسب حجم تحویل داده شده تهیه کنید. تصحیح مربوط به هر فاصله را می‌توان از روی این منحنی تعیین کرد.

## درجه‌بندی بالن حجم‌سنجی

بالن تمیز و خشکی را با دقت میلی‌گرم وزن کنید. سپس با آب به تعادل رسیده در آن دما تا نشانه پر و مجدداً وزن کنید. با کمک جدول ۲۸ـ۳ حجمی را که بالن دربر می‌گیرد محاسبه کنید.

## درجه‌بندی بالن حجم‌سنجی نسبت به پی‌پت

مدرج‌کردن بالن حجم‌سنجی نسبت به پی‌پت، روشی عالی برای تقسیم‌کردن نمونه به حجمهای متعدد در اختیار می‌گذارد. این دستور کارها مربوط به یک پی‌پت ۵۰ میلی‌لیتری و یک بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری است، سایر ترکیبات نیز به همین اندازه آسان است. حجمهای ۵۰ میلی‌لیتری را با دقت از پی‌پت به بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری خشک منتقل کنید. محل

هلاله را با برچسب علامتگذاری کنید. برچسب را با لاک‌الکل بپوشانید تا از ثبات دائمی آن مطمئن شوید. رقیق‌کردن تا محل برچسب این امکان را فراهم می‌کند که همان پی‌پت دقیقاً یک‌دهم حجم محلول داخل بالون را تحویل دهد. توجه داشته باشید که چنانچه پی‌پت دیگری باید مورد استفاده قرار گیرد، لازم است مجدداً آن را مدرج کنید.

## ۲۸ ط . دفتر یادداشت آزمایشگاه

دفتر یادداشت آزمایشگاه برای ثبت نتایج اندازه‌گیریها و مشاهدات مربوط به یک تجزیه مورد نیاز است. دفتر یادداشت باید با صفحاتی که متوالیاً شماره‌گذاری شده‌اند، به طور دائمی صحافی شده باشد (در صورت لزوم، صفحات باید قبل از واردکردن هرگونه اطلاعاتی، شماره‌گذاری شوند). چند صفحه اول را برای فهرست مطالب اقلام به دست آمدهٔ روزآمد در نظر بگیرید.

### ۲۸ ط ـ ۱. قواعد نگهداری دفتر یادداشت آزمایشگاه

۱ـ *تمام داده‌ها و مشاهدات را با مرکّب مستقیماً در دفتر آزمایشگاه ثبت کنید.* تمیزی مطلوب است، اما این تمیزی نباید با رونویسی‌کردن داده‌ها از یک ورقه کاغذ به دفتر یادداشت یا از یک دفتر یادداشت به دیگری به دست آید. خطر نابجا نوشتن یا رونویسی‌کردن نادرست داده‌های بحرانی، و بنابراین ضایع‌کردن یک آزمایش مورد قبول نیست.

۲ـ برای هر یک از اقلام ثبت‌شده یا هر سری از آنها، یک عنوان یا ردیف به‌کار ببرید. مثلاً، سری داده‌های وزنی مجموعه‌ای از بوته‌های خالی را باید تحت عنوان «جرم بوته خالی» (یا چیزی مشابه) ثبت کرد و جرم هر بوته را باید با همان عدد یا حرفی که برای مشخص‌کردن بوته به‌کار رفته است، مشخص نمود.

۳ـ هر صفحه از دفتر یادداشت را زمانی که مورد استفاده قرار می‌گیرد تاریخ‌گذاری کنید.

۴ـ هرگز مطلب ثبت‌شدهٔ نادرست را پاک یا محو نکنید. در عوض، آن را با یک خط افقی، خط زده و مطلب صحیح را تا حد امکان نزدیک آن بنویسید. روی اعداد نادرست چیزی ننویسید، ممکن است با گذشت زمان تشخیص مطلب ثبت‌شده صحیح از نادرست غیرممکن شود.

۵ـ هرگز صفحات دفتر یادداشت را جدا نکنید. روی هر صفحه‌ای که باید نادیده گرفته شود خطوط قطری بکشید. دلیل نادیده‌گرفتن صفحه را به اختصار بنویسید.

---

**به خاطر داشته باشید *تنها در صورتی می‌توانید* یک اندازه‌گیری تجربی را دور بریزید که مطمئن باشید *یک خطای تجربی انجام داده‌اید*. بنابراین، مشاهدات تجربی را باید با دقت و به محض وقوع آنها در دفتر یادداشت خود ثبت کنید.**

---

**مطلب ثبت‌شدهٔ نادرست را هرگز نباید در دفتر یادداشت آزمایشگاهی پاک کرد، در عوض باید آن را خط زد.**

## ۲۸ ط ـ ۲. قطع دفتر یادداشت

در رابطه با قطع دفتر یادداشت باید با مربی مشورت کرد [۱۱]. یک قرارداد شامل استفادهٔ متوالی از تمام صفحات برای ثبت داده‌ها و مشاهدات در هنگامی است که آنها به وقوع می‌پیوندند. سپس تجزیهٔ کامل بر روی صفحهٔ در دسترس بعدی مقابل خلاصه می‌شود (یعنی، صفحات چپ و راست مقابل هم). اولین صفحه از دو صفحه مقابل مانند آنچه که در شکل ۲۸-۲۳ نشان داده شده است، باید شامل اقلام زیر باشد:

۱ـ عنوان آزمایش «تعیین وزنی کلرید»،

۲ـ خلاصه‌ای از اصولی که تجزیه بر آن مبتنی است،

۳ـ خلاصه کاملی از دستگاه توزین، حجم‌سنجی و / یا وسیله‌ای که داده‌های مورد نیاز برای محاسبهٔ نتایج را در اختیار می‌گذارد،

۴ـ گزارش بهترین مقدار برای مجموعه و ذکر دقت آن

دومین صفحه (مقابل) باید شامل موارد زیر باشد:

۱ـ معادلاتی برای واکنشهای اصلی در تجزیه،

۲ـ معادله‌ای که نشان می‌دهد چگونه نتایج محاسبه شده‌اند،

۳ـ خلاصه‌ای از مشاهداتی که ظاهراً بر اعتبار یک نتیجهٔ خاص یا به طور کلی بر تجزیه تأثیر می‌گذارند. هر یک *از این مشاهدات باید عیناً در زمان مشاهده در دفتر یادداشت ثبت شود.*

## ۲۸ ی. ایمنی در آزمایشگاه

کار در آزمایشگاه شیمی لزوماً درجه‌ای از خطر را دربر دارد؛ حوادث می‌توانند رخ دهند و به وقوع می‌پیوندند. پیروی اکید از قواعد زیر موجب جلوگیری (یا به حداقل رساندن اثر) از وقوع حوادث خواهد شد.

۱ـ قبل از هر چیز، نزدیکترین مکان شستشوی چشم، پتوی آتش‌خاموش‌کن، دوش و آتش خاموش‌کن را یاد بگیرید. طرز استفاده از هر یک را بیاموزید و در واقع لزوم در استفاده از این تجهیزات، تأمل نکنید.

۲ـ **در تمام اوقات عینک بزنید.** عامل بالقوه برای آسیب‌دیدن جدی و شاید دائمی چشم موجب می‌شود که دانشجویان، مربیان و بازدیدکنندگان در همه اوقات اجباراً عینک مناسب بزنند. قبل از ورود به آزمایشگاه باید عینک زد و تا هنگام ترک آزمایشگاه باید به طور مداوم از

تعیین وزنی کلرید

کلرید در یک نمونهٔ انحلالپذیر به صورت AgCl رسوب داده شده و به همین صورت وزن گردید.

| **وزن نمونه** | **۱** | **۲** | **۳** |
|---|---|---|---|
| وزن بطری به اضافهٔ نمونه، g | ۲۷ر۶۱۱۵ | ۲۷ر۲۱۸۵ | ۲۶ر۸۱۰۵ |
| وزن ظرف منهای نمونه، g | ۲۷ر۲۱۸۵ | ۲۶ر۸۱۰۵ | ۲۶ر۴۵۱۷ |
| وزن نمونه، g | ۰ر۳۹۳۰ | ۰ر۴۰۸۰ | ۰ر۳۵۸۸ |
| وزن بوتهٔ خالی | ~~۲۰ر۷۹۲۵~~ | ~~۲۲ر۸۳۱۱~~ | ~~۲۱ر۲۴۸۸~~ |
| | ۲۰ر۷۹۲۶ | ۲۲ر۸۳۱۱ | ~~۲۱ر۲۴۸۴~~ |
| | | | ۲۱ر۲۴۸۳ |
| وزن بوته با AgCl، g | ~~۲۱ر۴۲۹۴~~ | ~~۲۳ر۴۹۲۰~~ | ~~۲۱ر۸۳۲۴~~ |
| | ~~۲۱ر۴۲۹۷~~ | ~~۲۳ر۴۹۱۴~~ | ۲۱ر۸۳۲۳ |
| | ۲۱ر۴۲۹۶ | ۲۳ر۴۹۱۵ | |
| وزن بوته باAgCl، g | ۰ر۶۳۷۰ | ۰ر۶۶۰۴ | ۰ر۵۸۴۰ |
| درصد $Cl^-$ | ۴۰ر۱۰ | ۴۰ر۰۴ | ۴۰ر۲۷ |
| میانگین درصد $Cl^-$ | | ۴۰ر۱۲ | |
| انحراف استاندارد نسبی | ۰ر۳ قسمت در هزار | | |

تاریخ شروع ۹ر۱ر۹۳

تاریخ تکمیل ۱۶ر۱ر۹۳

**شکل ۲۸ـ۲۳.** صفحهٔ داده‌های دفتر یادداشت آزمایشگاه

آن استفاده کرد. آسیبهای جدی چشم برای افرادی اتفاق افتاده است که در حال انجام کارهای *بی‌زیانی* مانند محاسبه یا نوشتن در دفتر یادداشت آزمایشگاه بوده‌اند؛ چنین حوادثی معمولاً در نتیجه قصور شخصی دیگر در کنترل آزمایش رخ می‌دهند. شیشه‌های تجویزشدهٔ عادی جایگزین مناسبی برای عینکهای تصویب‌شده توسط ادارهٔ ایمنی و سلامت شغلی (OSHA) نیستند. عدسیهای تماسی هرگز نباید در آزمایشگاه مورد استفاده قرار گیرند، زیرا ممکن است بخارات آزمایشگاه با آنها واکنش دهند و اثر زیان‌آوری بر روی چشم داشته باشند.

۳ـ اکثر مواد شیمیایی در یک آزمایشگاه، سمّی، برخی بسیار سمّی و بعضی ــ مانند محلولهای غلیظ اسیدها و بازها ــ شدیداً خورنده‌اند. از تماس این مایعات با پوست خود اجتناب کنید. در صورت وقوع چنین اتفاقی، *بلافاصله* سطح متأثرشده را با مقدار فراوانی آب

شستشو دهید و چنانچه محلول خورنده‌ای روی لباس پاشیده شد، بلافاصله لباس خود را از تن خارج کنید. زمان مهم است؛ شرم و حیا را کنار بگذارید.

۴ـ **هرگز** اقدام به انجام آزمایش غیرمجاز نکنید. چنین اقدامی موجب سلب صلاحیت بسیاری از مؤسسات می‌شود.

۵ـ هیچ‌وقت به تنهایی در آزمایشگاه کار نکنید؛ اطمینان حاصل کنید که همیشه شخصی در محدودهٔ صدارس هست.

۶ـ هرگز غذا یا نوشابه به داخل آزمایشگاه نیاورید. از ظروف شیشه‌ای آزمایشگاه چیزی ننوشید. در آزمایشگاه سیگار نکشید.

۷ـ همیشه از حباب برای کشیدن مایعات به داخل پی‌پت استفاده کنید، **هرگز** از دهان خود برای مکیدن استفاده نکنید.

۸ـ کفش مناسب بپوشید (نه کفش راحتی). موی بلند را با یک توری ببندید. روپوش یا پیش‌بند آزمایشگاه مقداری حفاظ فراهم خواهد کرد و ممکن است لازم شود.

۹ـ هنگام لمس اشیایی که گرما داده شده‌اند بی‌نهایت احتیاط کنید؛ شیشه داغ دقیقاً مانند شیشه سرد به نظر می‌رسد.

۱۰ـ همیشه دو انتهای لوله شیشه‌ای را به‌تازگی شکسته شده است با آتش صیقل دهید. **هرگز** سعی نکنید لوله شیشه‌ای را داخل سوراخ یک چوب پنبه فشار دهید. در عوض، مطمئن شوید که هم لوله و هم سوراخ با آب صابون مرطوب شده‌اند. هنگام واردکردن شیشه به داخل چوب‌پنبه، دستهای خود را با چند لایه دستمال کاغذی بپوشانید.

۱۱ـ جایی که محتمل است گازهای سمّی یا مهلک رها شوند از هواکش بخارات استفاده کنید. در امتحان‌کردن بوها، احتیاط کنید؛ از دست خود برای راندن بخارات بالای ظروف به طرف بینی خود استفاده کنید.

۱۲ـ در هنگام آسیب‌دیدن، مربی را خبر کنید.

۱۳ـ محلولها و مواد شیمیایی را طبق دستور دور بریزید. دور ریختن محلولهای محتوی یونهای فلزات سنگین یا مایعات آلی در دستشویی در بسیاری از مکانها غیرمجاز است؛ دور ریختن چنین مایعاتی به آرایش دیگری نیاز دارد.

## مراجع

1. Committee on Analytical Reagents, *Reagent Chemicals,* 8th ed. Washington, D. C.: American Chemical Society, 1993.

2. United States Department of Commerce, *NIST Standard Reference*

*Materials Catalog, 1992-93, NIST Special Publication 260.* Washington, D. C.: Government Printing Office. 1992.

3. *Prudent Practices for Disposal of Chemicals from Laboratories*. Washington, D. C.: National Academy of Science, 1983.

4. R. M. Schoonover, *Anal Chem.,* **1982**. *54*. 973A.

5. R. M. Schoonover, *Anal Chem.,* **1982**. *54*. 974A. Published 1982 American Chemical Society.

6. R. M. Schoonover, *Anal. Chem.,* **1982**, *54,* 976A. Published 1982 American Chemical Society.

7. *Amer. Lab.,* **1983**, *15*(3), 72. Copyright 1983 by International Scientific Communications, Inc.

8. R. M. Schoonover, *Anal. Chem.,* **1982**, *54,* 973A. Published 1982 American Chemical Society.

9. R. Battiono and A. G. Williamson, *J. Chem. Educ.,* **1984**. *64*, 51.

10. *Anal. Chem.*, **1986**, *58*, 1424A; E. S. Beary, *Anal. Chem.,* **1988**, *60*, 742.

11. Howard M. Kanare, *Writing the Laboratory Notebook*. Washington, D. C.: The American Chemical Society, 1985.

# ۲۹

# روشهای برگزیدهٔ تجزیه‌ای

این فصل شامل دستورکارهای مفصل برای انجام تجزیه‌های شیمیایی مختلف است. روشهایی انتخاب شده‌اند تا شما را با فنون تجزیه‌ای که به طور گسترده‌ای به وسیله شیمیدانها مورد استفاده قرار می‌گیرند، آشنا کنند.

اگر قبل از آغاز هر تجزیه، زمانی را به مطالعه دقیق و درک هر مرحلهٔ روش، اختصاص دهید و طرحی را در رابطه با زمان و چگونگی اجرای هر مرحله تهیه کنید، شانس موفقیت شما در آزمایشگاه به میزان زیادی افزایش خواهد یافت. به منظور دستیابی به حداکثر کارایی، این مطالعه و طرح‌ریزی باید *قبل از آنکه وارد آزمایشگاه شوید* انجام گیرد.

هدف بحث این بخش آن است که شما را در کسب عادتهای کارآمد در آزمایشگاه یاری کند و بعضی اطلاعات عمومی دربارهٔ یک آزمایشگاه شیمی تجزیه در اختیار شما قرار دهد.

## اطلاعات زمینه‌ای

قبل از اینکه تجزیه‌ای را شروع کنید، به منظور اجتناب از مشکلات و منابع بالقوهٔ خطا که در تمام روشهای تجزیه‌ای موجودند، باید از اهمیت هر مرحله در روش‌کار مطلع شوید. اطلاعات مربوط به این مراحل را معمولاً می‌توان در بخشهای بحث مقدماتی این فصل، فصلهای قبل که در بخش بحث به آنها ارجاع می‌شود و در «یادداشتها» که به دنبال بسیاری از روش‌کارهای این فصل می‌آیند، یافت. اگر پس از مطالعه این موضوعات هنوز دلیل انجام یک یا چند مرحله از روش را درک نمی‌کنید، *قبل از اینکه کار آزمایشگاهی را شروع کنید* با مربی خود مشورت نمایید.

## صحت اندازه‌گیریها

در بررسی یک روش کار تجزیه‌ای باید تصمیم بگیرید که کدام‌یک از اندازه‌گیریها را باید با حداکثر دقت و بنابراین با حداکثر توجه و در مقابل، کدام‌یک را سریعتر و با نگرانی کمتر برای دقت انجام دهید. به طور کلی، اندازه‌گیریهایی که در معادلهٔ به‌کار رفته برای محاسبه نتایج ظاهر می‌شوند باید با حداکثر دقت انجام گیرند. اندازه‌گیریهای باقیمانده را می‌توان و *باید* به منظور صرفه‌جویی در وقت با دقت کمتری انجام داد. واژه‌های در *حدود* و *تقریباً* اغلب برای نشان‌دادن این امر که اندازه‌گیری نباید به‌دقت انجام شود به‌کار می‌روند. مثلاً، موقعی که عدم قطعیت ۵ mL ر۰ ± یا حتی ۵ mL ± اثر آشکاری روی نتایج ندارد، نباید وقت را هدر دهید و تلاش کنید حجم را تا ۲ mL ۰ر۰ ± اندازه‌گیری نمایید.

در بعضی از روشهای کار با عبارتی مانند «سه نمونهٔ ۵ر۰ گرمی را با دقت ۱ mg ر۰ وزن کنید» برخورد می‌شود. در اینجا، نمونه‌های حدود ۴ر۰ تا ۶ g ر۰ قابل قبول‌اند، اما وزن آنها باید تا حدود ۱ mg ر۰ مشخص شود. تعداد ارقام بامعنی در ذکر مشخصات یک حجم یا وزن نیز راهنمایی برای دقتی است که باید در انجام اندازه‌گیری به‌کار برده شود. مثلاً، عبارت «۰۰ر۱۰ mL از یک محلول را به بشر اضافه کنید» نشان می‌دهد که شما باید حجم را به‌دقت با یک بورت یا پی‌پت که عدم قطعیت آن حدود ۲ mL ۰ر۰ ± است اندازه بگیرید. در مقابل، اگر در دستور کارها «۱۰ mL اضافه کنید» ذکر شود، اندازه‌گیری می‌تواند با یک استوانه مدرج انجام گیرد.

## استفاده از وقت

*قبل از آن که شروع به کار کنید*، باید به‌دقت نیاز زمانی چند عمل واحد درگیر در یک تجزیه را مطالعه کنید. چنین مطالعاتی مشخص می‌کند که بعضی از عملیات به وقت قابل توجهی نیاز دارند، در حالی‌که وقت آزمایشگر را به مقدار کم گرفته یا اصلاً نمی‌گیرند ـ مانند موقعی که یک نمونه در یک آون خشک، در یک خشکانه سرد و روی یک اجاق برقی تبخیر می‌شود. شیمیدان با تجربه می‌تواند این زمان انتظار را صرف انجام این عملیات دیگر، یا احتمالاً شروع تجزیهٔ جدیدی کند. بعضی از این افراد ترجیح می‌دهند یک برنامهٔ زمانی برای هر جلسهٔ آزمایشگاهی تهیه کنند تا از اتلاف زمانهایی که هیچ کاری نمی‌توانند انجام دهند دوری جویند.

برنامه‌ریزی زمانی برای تشخیص مراحلی که یک تجزیه را می‌توان برای یک شب یا بیشتر قطع کرد و همچنین عملیاتی که باید به طور کامل و بدون وقفه انجام شوند نیز لازم است.

## واکنشگرها

روش تهیه واکنشگرها ضمیمهٔ بسیاری از دستور کارهاست. قبل از تهیه چنین واکنشگرهایی،

برای اطمینان وارسی کنید تا ببینید آیا این واکنشگرها قبلاً تهیه شده‌اند و روی میز آزمایشگاه برای مصارف عمومی موجودند یا نه.

اگر یک واکنشگر خطرناک باشد. *قبل از زمان آزمایشگاهی* باید اقدامات لازم را به منظور به حداقل رساندن خطر یا خسارت به عمل آورید. علاوه براین، باید خود را با قواعدی که برای دور ریختن ضایعات مایع و جامد شیمیایی در آزمایشگاه اعمال می‌شود آشنا سازید. این قواعد از یک منطقهٔ کشور به منطقه دیگر و یا حتی در بین آزمایشگاههای مختلف در یک منطقه متفاوت است.

### آب

در برخی از آزمایشگاهها از یون‌زداها برای خالص‌سازی آب استفاده می‌کنند؛ در بعضی دیگر از دستگاههای تقطیر برای این منظور استفاده می‌شود. اصطلاح «آب مقطر» و «آب یون‌زدوده» در دستور کارهایی که در زیر می‌آیند به جای یکدیگر به‌کار می‌روند. هر دو برای کار تجزیه‌ای مناسب‌اند.

از آب شیر تنها برای تمیزکردن ابتدایی ظروف شیشه‌ای باید استفاده کنید. سپس وسیلهٔ تمیزشده باید با حداقل سه حجم کم از آب مقطر یا یون‌زدوده آبکشی شود.

## ۲۹ الف . روشهای وزن‌سنجی تجزیه

جزئیات مربوط به جنبه‌های عمومی، محاسبات و کاربردهای نوعی تجزیهٔ وزن‌سنجی در فصل ۶ بحث شده است.

### ۲۹ الف ـ ۱. تعیین وزن‌سنجی کلرید در یک نمونهٔ حل‌شدنی

محتوای کلرید یک نمک حل‌شدنی را می‌توان با رسوب‌دادن آن به صورت نقره‌کلرید، اندازه‌گیری کرد:



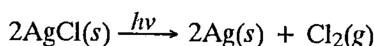
$$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl(s)$$

رسوب در یک بوته صافی توزین‌شده، جمع‌آوری و شسته می‌شود. سپس جرم آن پس از اینکه رسوب در $110\,^\circ C$ تا یک جرم ثابت خشک شد، تعیین می‌شود.

به منظور حذف امکان تداخل آنیون اسیدهای ضعیف (مانند $CO_3^{2-}$) که نمکهای نقرهٔ کم محلول در یک محیط خنثی تشکیل می‌دهند، محلول محتوی نمونه طی رسوبگیری کمی اسیدی نگه‌داشته می‌شود. مقدار نسبتاً اضافی کمی یون نقره برای کاهش انحلالپذیری نقره‌کلرید لازم است، اما برای به حداقل رساندن همرسوبی نقره‌نیترات، باید از مقدار اضافی زیاد آن اجتناب کرد.

نقره‌کلرید ابتدا به صورت کلویید تشکیل و سپس به وسیلهٔ گرمادادن منعقد می‌شود. نیتریک اسید و مقدار اضافی کم نقره‌نیترات با فراهم‌کردن غلظت نسبتاً زیاد الکترولیت، انعقاد را تسریع می‌کنند. نیتریک‌اسید در محلول شستشو، غلظت الکترولیت را ابقا می‌کند و امکان والختی را طی مرحله شستشو از بین می‌برد؛ سپس موقعی که رسوب خشک می‌شود، اسید به محصولات فرّار تجزیه می‌گردد. برای اطلاعات بیشتر در رابطه با خواص و رفتار رسوبهای کلوییدی بخش ۶ الف ـ ۲ را ببینید.

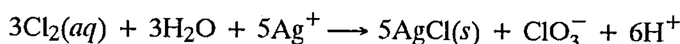
نقره‌کلرید گرد ریز نیز مانند سایر هالیدهای نقره، متحمل تجزیهٔ نوری می‌شود:



$$2AgCl(s) \xrightarrow{h\nu} 2Ag(s) + Cl_2(g)$$

نقره عنصری تولیدشده در این واکنش، مسئول رنگ بنفشی است که در رسوب ظاهر می‌شود. اصولاً، این واکنش به نتایج کم برای یون کلرید منجر می‌شود. اما در عمل، اگر از قرارگرفتن مستقیم و طولانی مدت رسوب در معرض نور خورشید جلوگیری کنید، اثر آن ناچیز است.

در صورتی‌که تجزیهٔ نوری نقره‌کلرید قبل از صاف‌کردن انجام گیرد، واکنش اضافی



$$3Cl_2(aq) + 3H_2O + 5Ag^+ \longrightarrow 5AgCl(s) + ClO_3^- + 6H^+$$

موجب ازدیاد نتایج می‌شود.

مقداری از تجزیه نوری نقره‌کلرید هنگام انجام تجزیهٔ معمولی، اجتناب‌ناپذیر است. بهتر است تا قرارگرفتن جامد در معرض منابع نوری شدید را تا حد امکان به حداقل برسانیم.

به دلیل اینکه نقره‌نیترات گران است، هر گونه واکنشگر بدون استفاده را باید در یک ظرف ذخیره، جمع‌آوری کرد. به طور مشابه، نقره‌کلرید رسوب داده شده را باید پس از اینکه تجزیه کامل گردید، نگهداری کرد.[۱]

**روش کار**

سه بوته صافی چینی یا شیشه‌ای متخلخل با تخلخل متوسط را با حدود ۵ mL از $HNO_3$ غلیظ به طوری که اسید در هر یک برای ۵ دقیقه باقی بماند، تمیز کنید. برای خارج‌کردن اسید از بوته از خلأ (شکل ۲۸ـ۱۶) استفاده کنید. هر بوته را سه بار با آب شیر بشویید و سپس خلأ را قطع کنید. سپس، حدود ۵ mL از ۶ M $NH_3$ بیفزایید و قبل از اینکه آن را از صافی بگذرانید برای حدود ۵ دقیقه منتظر بمانید، در نهایت، هر بوته را شش تا هشت مرتبه با آب مقطر یا یون زدوده بشویید. به هر بوته یک برچسب شناسایی بزنید. در حین اینکه سایر مراحل تجزیه انجام می‌شوند، بوته‌ها را با گرمادادن

۱. نقره را می‌توان از نقره‌کلرید و واکنشگر باقیمانده به وسیلهٔ آسکوربیک اسید بازیابی کرد **[۱ تا ۳]**.

در ۱۱۰°C تا جرم ثابت خشک کنید. اولین مرحله اول خشک‌کردن باید حداقل ۱ ساعت به طول انجامد؛ زمان گرمادادن بعدی می‌تواند قدری کوتاهتر (۳۰ تا ۴۰ دقیقه) باشد. فرایند گرمادادن و خشک‌کردن باید تا ثابت‌شدن جرم در محدودهٔ ۰٫۲ تا ۰٫۳ mg تکرار شود.

مجهول را به یک بطری توزین انتقال دهید و آن را برای ۱ تا ۲ ساعت در ۱۱۰°C (شکل ۲۸ـ۸) خشک کنید؛ بطری و محتوای آن را به منظور خنک‌شدن تا دمای اتاق در خشکانه قرار دهید. نمونه‌های مجزا را به روش تفاضلی (با دقت ۰٫۱ mg) در بشرهای ۴۰۰ mL وزن کنید (یادداشت ۱). هر نمونه را در حدود ۱۰۰ mL آب‌مقطر که به آن ۲ تا ۳ mL از ۶ M $HNO_3$ اضافه شده است، حل کنید.

به هر یک از محلولهای نمونهٔ سرد به‌آرامی و با هم‌زدن خوب، ۰٫۲ M $AgNO_3$ اضافه کنید تا لخته‌شدن AgCl مشاهده شود (یادداشتهای ۲ و ۳)؛ سپس ۳ تا ۵ mL اضافی بریزید. محلول را تا نزدیکی نقطه‌جوش گرما دهید و بگذارید ذرات جامد برای حدود ۱۰ دقیقه هضم شوند. برای اطمینان از اینکه رسوبگیری کامل شده است، چند قطره $AgNO_3$ بیفزایید. چنانچه رسوب بیشتری تشکیل شد، در حدود ۳ mL از $AgNO_3$ بیفزایید، پس از هضم رسوب، کامل‌شدن رسوبگیری را دوباره امتحان کنید. $AgNO_3$ مصرف‌نشده را داخل ظرف ضایعات (نه داخل بطری واکنشگر اصلی) بریزید. درپوش هر بشر را بگذارید و برای حداقل ۲ ساعت، ترجیحاً تا زمان بعدی آزمایشگاه، در جای تاریک نگهداری کنید.

دستورکارهای مربوط به صاف‌کردن را در بخش ۲۸ و ـ ۲ بخوانید. محلولهای بالای رسوب را از درون بوته صافیهای توزین‌شده سرریز کنید. رسوبها را چند بار (در حالی که هنوز در بشرند) با محلول شامل ۲ تا ۵ mL از ۶ M $HNO_3$ در لیتر آب‌مقطر، بشویید؛ این محلولهای شستشو را از درون صافی سرریز کنید. AgCl را با جریان باریکی از محلول شستشو به طور کمّی از بشرها به بوته‌های مجزا منتقل کنید؛ از همزن میله شیشه‌ای سرلاستیکی برای جداکردن هر نوع ذراتی که به دیواره‌های ظرف چسبیده‌اند، استفاده کنید. شستشو را ادامه دهید تا محلولهای زیر صافی کاملاً عاری از یون $Ag^+$ شوند (یادداشت ۴).

رسوب را برای حداقل ۱ ساعت در ۱۱۰°C خشک کنید. بوته‌ها را حین اینکه خنک می‌شوند در خشکانه‌ای نگه‌دارید. جرم بوته‌ها و محتوای آنها را تعیین کنید. چرخهٔ گرمادادن، خنک‌کردن و توزین را تکرار کنید تا تفاوت دو توزین متوالی به ۰٫۲ mg برسد. درصد $Cl^-$ در نمونه را محاسبه کنید.

هنگامی‌که تجزیه کامل شد، رسوبها را با واردکردن ضربه‌های آهسته به بوته‌ها روی

یک تکهٔ کاغذ براق بریزید. AgCl جمع‌آوری‌شده را به ظرف ضایعات نقره منتقل کنید. بوته‌ها را با ۶ M $HNO_3$ پر کنید و بگذارید بماند تا آخرین مقادیر ناچیز AgCl خارج شود.

**یادداشتها**

۱ـ در رابطه با اندازهٔ مناسب نمونه با مربی مشورت کنید.

۲ـ برای تعیین مقدار تقریبی $AgNO_3$ مورد نیاز، حجم محلول را براساس اینکه نمونه، NaCl خالص است، محاسبه کنید.

۳ـ برای هر نمونه یک میلهٔ همزن جداگانه به‌کار برید و طی اندازه‌گیری آن را در محلول باقی بگذارید.

۴ـ حجم کمی از محلولهای شستشو را در یک لوله آزمایش جمع‌آوری و با افزایش چند قطره HCl، برای حضور $Ag^+$ امتحان کنید. شستشو هنگامی کامل است که هیچ کدری مشاهده نشود.

---

**از برچسب‌داربودن بشرها و بوته‌های خود اطمینان حاصل کنید.**

**هضم یعنی گرمادادن رسوب بدون هم‌زدن در *محلول مادر*، یعنی محلولی که رسوب از آن تشکیل شده است.**

---

## ۲۹ الف ـ ۲. تعیین وزنی نیکل در فولاد

**بحث**

نیکل موجود در یک نمونهٔ فولاد را می‌توان از محیط کمی قلیایی، با محلول الکلی دی‌متیل گلی‌اکسیم رسوب داد (بخش ۶ د ـ ۳). تداخل آهن (III) به وسیلهٔ پوشاندن با تارتریک اسید برطرف می‌شود. محصول با خشک‌کردن در ۱۱۰ $^\circ C$ عاری از نم می‌گردد.

---

**آهن (III) با یون تارترات یک کمپلکس بسیار پایدار تشکیل می‌دهد که از رسوب‌دادن آن به صورت $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ در محلولهای کمی قلیایی جلوگیری می‌کند.**

---

مشخصهٔ حجیم‌بودن نیکل دی‌متیل‌گلی‌اکسیم جرم نیکل و لذا مقدار نمونه‌ای را که می‌توان به‌سرعت تعیین کرد محدود می‌سازد. همچنین باید مراقب بود که مقدار اضافی دی‌متیل گلی‌اکسیم الکلی به‌کار رفته، محدود باشد. اگر مقدار خیلی زیاد افزوده شود، غلظت الکل برای

حل‌کردن مقادیر قابل توجهی از نیکل دی‌متیل‌گلی‌اکسیم به‌حدی زیاد می‌شود که به نتایج پایین منجر خواهد شد.

مع‌هذا، اگر غلظت الکل خیلی کم شود ممکن است مقداری از واکنشگر رسوب کند و باعث خطای مثبت شود.

**تهیهٔ محلولها**

(الف) *دی‌متیل‌گلی‌اکسیم*، ٪۱ ($w/v$). ۱۰ g دی‌متیل‌گلی‌اکسیم را در ۱ L اتانول حل کنید. (برای حدود ۵۰ رسوبگیری)

(ب) *تارتریک اسید*، ٪۱۵ ($w/v$). ۲۲۵ g تارتریک اسید را در آب کافی حل کنید تا ۱۵۰۰ mL محلول تهیه شود. اگر محلول شفاف نیست آن را قبل از استفاده صاف کنید. (برای حدود ۵۰ رسوبگیری)

**روش کار**

سه بوتهٔ شیشه‌ای متخلخل با تخلخل متوسط را تمیز و علامتگذاری کنید (یادداشت ۱)، آنها را با خشک‌کردن در $110\,^\circ C$ برای حداقل یک ساعت، به جرم ثابت برسانید.

نمونه‌های حاوی بین ۳۰ و ۳۵ mg نیکل (با دقت ۰٫۱ mg) را وزن کنید، در بشرهای ۴۰۰ میلی‌لیتری مجزا بریزید. (یادداشت ۲). هر نمونه را با گرمادادن ملایم در تقریباً ۵۰ mL از ۶ M HCl حل کنید (از هوا استفاده کنید). با احتیاط حدود ۱۵ mL از ۶ M $HNO_3$ بیفزایید و به‌آرامی بجوشانید تا تمام اکسیدهای نیتروژنی که ممکن است تولید شده باشند، خارج شوند. محلول را تا ۲۰۰ mL رقیق کنید و تا نقطه‌جوش گرما دهید. حدود ۳۰ mL از تارتریک اسید ٪۱۵ و به مقدار کافی $NH_3$ غلیظ اضافه کنید تا بوی ضعیف $NH_3$ در بخارات بالای محلول تولید شود (یادداشت ۳)؛ سپس ۱ تا ۲ mL دیگر از $NH_3$ بیفزایید. اگر محلولها در این مرحله زلال نیستند، طبق راهنمایی گفته‌شده در یادداشت ۴ عمل کنید. محلولها را با HCl اسیدی کنید (بدون بوی $NH_3$)، تا $60\,^\circ C$ الی $80\,^\circ C$ گرما دهید و در حدود ۲۰ mL از محلول ٪۱ دی‌متیل‌گلی‌اکسیم بیفزایید. ضمن هم‌زدن خوب، ۶ M $NH_3$ اضافه کنید تا مقدار اضافی کمی موجود باشد (بوی ضعیف آمونیاک) و ۱ تا ۲ mL اضافی نیز بیفزایید. بگذارید رسوب برای ۳۰ تا ۶۰ دقیقه هضم شود، آن را برای حداقل ۱ ساعت خنک و صاف کنید.

جامدات را با آب بشویید تا محلولهای شتشو از $Cl^-$ عاری شوند (یادداشت ۵). بوته‌ها و محتوای آنها را در $110\,^\circ C$ به جرم ثابت برسانید. درصد نیکل در نمونه را گزارش کنید. رسوب خشک، ترکیب $Ni(C_4H_7O_2N_2)_2$ را دارد (۲۸۸٫۹۲ g/mol).

**یادداشتها**

۱ـ بوته صافیهای چینی با تخلخل متوسط یا بوته‌های گوچ با لایی شیشه‌ای را می‌توان در این اندازه‌گیری به جای بوته‌های شیشه‌ای متخلخل به‌کار برد.

۲ـ برای هر نمونه از یک میلهٔ همزن جداگانه استفاده کنید و آن را در تمام مدت در بشر باقی بگذارید.

۳ـ وجود یا عدم وجود مقدار اضافی $NH_3$ به‌آسانی با بوی آن مشخص می‌شود؛ از حرکت موجی دستتان برای راندن بخارات به سمت بینی خود استفاده کنید.

۴ـ در صورتی که با افزایش $NH_3$، $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ تشکیل شود، محلول را با HCl اسیدی کنید، تارتریک اسید اضافی بیفزایید و مجدداً خنثی کنید. یا اینکه، ذرات جامد را به وسیله صاف‌کردن خارج کنید. شستشوی کامل با محلول $NH_3/NH_4Cl$ داغ الزامی است؛ محلولهای شستشو با محلول محتوی تودهٔ نمونه مخلوط می‌شوند.

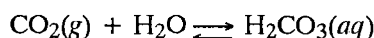
۵ـ محلولهای شستشو را با جمع‌آوری یک قسمت کوچک در لولهٔ آزمایش، اسیدی‌کردن با $HNO_3$ و افزایش یک یا دو قطره از ۱ر۰ M $AgNO_3$ برای $Cl^-$ امتحان کنید. شستشو هنگامی کامل است که هیچ کدری مشاهده نشود.

## ۲۹ ب . تیتراسیونهای خنثی‌شدن

تیتراسیونهای خنثی‌شدن با استفاده از محلولهای استاندارد اسیدها یا بازهای قوی انجام می‌شوند. در حالی‌که یک محلول منفرد (از هر اسید یا باز) برای تیتراسیون یک نوع معین آنالیت کافی است، برای تعیین دقیقتر نقطهٔ پایانی در صورتی‌که به تیتراسیون معکوس نیاز باشد، بهتر است محلولهای استانداردی از هم اسید و هم باز در دسترس باشد. غلظت یک محلول با تیتراسیون در مقابل یک استاندارد اولیه مشخص می‌شود، سپس غلظت استاندارد دیگر از نسبت باز / اسید (یعنی، حجم اسید لازم برای خنثی‌کردن ۰۰۰ر۱ mL باز) به دست می‌آید.

### ۲۹ ب ـ ۱. اثر دیوکسید جوّ بر روی تیتراسیونهای خنثی‌شدن

آب در حال تعادل با جوّ، در نتیجهٔ تعادل زیر نسبت به کربنیک‌اسید $1 \times 10^{-5}$ M است.



$$CO_2(g) + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3(aq)$$

در این سطح غلظت، مقدار باز ۱ر۰ M مصرف‌شده به وسیلهٔ کربنیک‌اسید در یک تیتراسیون نوعی، صرفنظرکردنی است. مع‌هذا، با واکنشگرهای رقیقتر (۰۵ر۰ M >)، آب به‌کار رفته به عنوان حلال برای آنالیت و برای تهیه واکنشگرها باید با جوشاندن برای مدتی کوتاه، عاری از کربنیک اسید شود.

آبی که به جای یون‌زدایی با تقطیر خالص‌سازی شده باشد، اغلب با کربن‌دیوکسید ابرسیر شده است و بنابراین ممکن است محتوی آن‌قدر اسید باشد که بر نتایج تجزیه تأثیر بگذارد.[۱] دستور کارهایی که در زیر می‌آیند براساس این فرض استوارند که مقدار کربن دیوکسید در مخزن آب را بدون ایجاد خطاهای جدی می‌توان نادیده گرفت. برای بحث بیشتر بر روی آثار کربن‌دیوکسید در تیتراسیونهای خنثی‌شدن، بخش ۱۲ الف ـ ۳ را ببینید.

## ۲۹ ب ـ ۲. تهیه محلولهای شناساگر برای تیتراسیونهای خنثی‌شدن

### بحث

نظریهٔ شناساگرهای باز / اسید در بخش ۱۰ الف ـ ۲ بحث شده است. برای هر pH در گسترهٔ بین ۱ و ۱۳، عملاً یک واکنشگر وجود دارد [۴]. دستورکارهای مربوط به تهیه محلول شناساگرهای مناسب برای تیتراسیونهای خنثی‌شدن در زیر آمده است.

**روش کار**

محلولهای ذخیره معمولاً محتوی بین ۰٫۵ و ۱٫۰ g شناساگر در لیترند. (یک لیتر از شناساگر برای صدها تیتراسیون کافی است.)

(الف) سبز برموکرزول. نمک سدیم را مستقیماً در آب مقطر حل کنید.

(ب) *فنول‌فتالئین*، *تیمول‌فتالئین*. شناساگر جامد را در محلول شامل ۸۰۰ mL اتانول و ۲۰۰ mL آب‌مقطر یا یون‌زدوده حل کنید.

## ۲۹ ب ـ ۳. تهیه محلولهای هیدروکلریک اسید رقیق

### بحث

تهیه و استانداردکردن اسیدها در بخشهای ۱۲ الف ـ ۱ و ۱۲ الف ـ ۲ بررسی شدند.

**روش کار**

برای یک محلول ۰٫۱ M، حدود ۸ mL از HCl غلیظ را به حدود ۱ L آب‌مقطر بیفزایید (یادداشت). به طور کامل مخلوط و در یک بطری درپوش‌دار شیشه‌ای ذخیره کنید.

---

۱. آبی را که درنظر است برای تیتراسیونهای خنثی‌شدن به‌کار رود می‌توان با افزایش ۵ قطره فنول‌فتالئین به یک حجم ۵۰۰ میلی‌لیتری امتحان کرد. کمتر از ۰٫۲ تا ۰٫۳ mL از ۰٫۱ M $OH^-$ برای تولید اولین رنگ صورتی ثابت شناساگر باید کافی باشد. اگر حجم بیشتری مصرف شود، باید آب را قبل از اینکه برای تهیه محلولهای استاندارد یا حل‌کردن نمونه‌ها به‌کار برده شود، جوشانید و سرد کرد.

**یادداشت**

اگر تهیهٔ محلولهای بسیار رقیق (۰٫۰۵M >) مورد نظر است، بهتر است $CO_2$ آب را با جوشاندن مقدماتی خارج کنیم.

## ۲۹ ب ـ ۴. تهیه سدیم هیدروکسید عاری از کربنات

**بحث**

برای اطلاع از طرز تهیه و استانداردکردن بازها بخشهای ۱۲ الف ـ ۳ و ۱۲ الف ـ ۴ را ببینید.

**روش کار**

مطابق راهنمایی مربی، یک بطری برای ذخیرهٔ محفوظ تهیه کنید (شکل ۱۲-۲؛ همچنین یادداشت ۱). ۱ L آب‌مقطر را به بطری ذخیره منتقل کنید (یادداشت بخش ۲۹ ب ـ ۳ را ببینید). ۴ تا ۵ mL از NaOH ٪۵۰ را به درون یک ظرف کوچک بریزید (یادداشت ۲)، آن را به آب بیفزایید و خوب *مخلوط* کنید. در دستکاری NaOH ٪۵۰ **بی‌نهایت دقت** کنید، زیرا بسیار خورنده است. در صورتی‌که واکنشگر با پوست شما تماس یافت، **فوراً** سطح تماس را با مقدار *زیادی* آب شستشو دهید.

محلول را از تماس غیرضروری با جوّ محافظت کنید.

**یادداشتها**

۱ـ محلول بازی را که در طول دو هفته مورد استفاده قرار خواهد گرفت می‌توان در یک بطری پلی‌اتیلنی درپوش‌دار بی‌منفذ نگهداری کرد. پس از هر بار یادداشت باز، ضمن فشاردادن بطری، درپوش آن را محکم ببندید تا هوای موجود در بالای واکنشگر به حداقل برسد. بطری در اثر استفاده زیاد به عنوان ظرفی برای بازها، شکننده می‌شوند.

۲ـ مطمئن شوید که تمام $Na_2CO_3$ جامد موجود در NaOH ٪۵۰ در ته ظرف ته‌نشین شده است و مایع سرریزشده کاملاً زلال است. در صورت لزوم، باز را از درون لایهٔ شیشه‌ای قرارگرفته در یک بوتهٔ گوچ صاف کنید؛ محلول زیر صافی زلال را در یک لولهٔ آزمایش قرارگرفته در بالن صافی، جمع‌آوری کنید.

## ۲۹ ب ـ ۵. تعیین نسبت اسید / باز

**بحث**

در صورتی‌که هم محلول اسید و هم محلول باز تهیه شده‌اند، تعیین نسبت اختلاط خجمی آنها سودمند است. اطلاع از این نسبت و غلظت یک محلول، محاسبهٔ مولاریتهٔ دیگری را ممکن می‌سازد.

**روش کار**

دستور کارهای مربوط به استفاده از بورت در بخشهای ۲۸ ز ـ ۴ و ۲۸ ز ـ ۶ داده شده است؛ در صورت لزوم این دستور کارها را بررسی کنید. یک لوله آزمایش یا یک بشر کوچک بر روی سر بورت که محلول NaOH را نگه می‌دارد قرار دهید تا تماس محلول و جوّ را به حداقل برساند.

حجمهای اولیه اسید و باز را در بورتها با دقت ۰٫۰۱ mL ثبت کنید. ۳۵ تا ۴۰ mL اسید را به داخل یک بالن مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. نوک بورت را با جدار داخلی دیوارهٔ بالن تماس دهید و با حجم کمی از آب‌مقطر آبکشی کنید. دو قطره فنول‌فتالئین بیفزایید (یادداشت ۱) و سپس به مقدار کافی محلول باز اضافه کنید تا رنگ صورتی مشخصی ایجاد شود. قطره‌قطره اسید بیفزایید تا رنگ محلول زایل شود و مجدداً دیواره‌های بالن را آبکشی کنید. با دقت باز اضافه کنید تا دوباره محلول به رنگ صورتی کمرنگی درآید و برای حداقل ۳۰ s ثابت باقی بماند (یادداشتهای ۲ و ۳). حجم نهایی بورت را ثبت کنید (مجدداً تا دقت ۰٫۰۱ mL). تیتراسیون را تکرار نمایید. نسبت حجمی باز / اسید را محاسبه کنید. نسبتهای حاصل از تیتراسیونهای تکراری باید در محدودهٔ ۱ تا ۲ ppt قرار گیرند. در صورت لزوم برای رسیدن به این مرتبه از دقّت، تیتراسیونهای اضافی انجام دهید.

**یادداشتها**

۱ـ نسبت حجمی را می‌توان به وسیله شناساگری مانند سبز برموکرزول که گسترهٔ تغییر رنگ اسیدی دارد نیز تعیین کرد. اگر NaOH به کربنات آلوده شود، نسبت به دست آمده با این شناساگر با نسبت به دست آمده با فنول‌فتالئین تفاوت چشمگیری خواهد داشت. به طور کلی، نسبت باز / اسید باید با شناساگری که در تیتراسیونهای بعدی مورد استفاه قرار می‌گیرد، ارزیابی شود.

۲ـ می‌توان قطره‌های جزئی تشکیل و با دیواره‌های بالن تماس داد و سپس با مقدار کمی آب به درون بالن آبکشی کرد.

۳ـ به محض اینکه $CO_2$ از جوّ جذب شود، نقطهٔ پایانی فنول‌فتالئین محو می‌گردد.

## ۲۹ ب ـ ٦ استانداردکردن هیدروکلریک اسید با سدیم کربنات

**بحث**

بخش ۱۲ الف ـ ۲ را ببینید.

**روش کار**

مقداری $Na_2CO_3$ استاندارد اولیه را در ۱۱۰ $^\circ C$ برای حدود ۲ ساعت خشک (شکل ۲۸ـ۸) و در خشکانه‌ای خنک کنید. نمونه‌های منفرد ۲۰ر۰ تا ۲۵ر۰ گرمی را (با دقت ۱ر۰ mg) وزن کنید و در بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید و هر یک را در حدود ۵۰ mL آب مقطر حل کنید. ۳ قطره سبز برموکرزول بیفزایید و تا تغییر رنگ محلول از آبی به سبز، با HCl تیتر کنید. محلول را برای ۲ تا ۳ دقیقه بجوشانید، تا دمای اتاق خنک (یادداشت ۱) و تیتراسیون را کامل کنید (یادداشت ۲).

با تیتراسیون تقریباً ۱۰۰ mL از ۰۵ر۰ M NaCl و ۳ قطره شناساگر، تصحیحی برای شناساگر به دست آورید. کمی بجوشانید، خنک کنید و تیتراسیون را کامل نمایید. حجم مصرف‌شده برای شاهد را از حجمهای تیتراسیون کم کنید. غلظت محلول HCl را محاسبه کنید.

**یادداشتها**

۱ـ با خارج‌شدن $CO_2$ در اثر گرما، شناساگر باید از سبز به آبی تغییر رنگ بدهد. چنانچه تغییر رنگی صورت نگیرد، اسید اضافی افزوده شده است. این اسید اضافی را با باز تیتراسیون معکوس کنید، به شرط اینکه نسبت ترکیب باز / اسید معلوم باشد؛ در غیر این‌صورت، نمونه باید دور ریخته شود.

۲ـ برای دستیابی به نقطه پایانی مطمئنتر، بهتر است تیتراسیون معکوس با باز انجام شود.

## ۲۹ ب ـ ۷. استانداردکردن سدیم هیدروکسید با پتاسیم هیدروژن فتالات

**بحث**

بخش ۱۲ الف ـ ۴ را ببینید.

**روش کار**

مقداری پتاسیم هیدروژن فتالات استاندارد اولیه (KHP) را برای حدود ۲ ساعت در ۱۱۰ $^\circ C$ خشک (شکل ۲۸ـ۸) و در خشکانه‌ای خنک کنید. نمونه‌های مجزای ۷ر۰ تا ۸ر۰ گرمی را (با دقت ۱ر۰ mg) وزن کنید، در بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید و هر یک را در ۵۰ تا ۷۵ mL آب مقطر حل کنید. ۲ قطره فنول‌فتالئین بیفزایید و تا هنگامی‌که رنگ صورتی شناساگر به مدت ۳۰ s ثابت باقی بماند، با باز تیتر کنید (یادداشت ۳). غلظت محلول NaOH را محاسبه کنید.

**یادداشت**

برای حصول نقطه پایانی دقیقتر، بهتر است تیتراسیون معکوس با اسید انجام شود. حجم مصرفی برای تیتراسیون معکوس را ثبت کنید. جهت محاسبه حجم نهایی باز مصرفی در تیتراسیون، از نسبت باز / اسید استفاده کنید.

## ۲۹ ب ـ ۸. تعیین پتاسیم هیدروژن فتالات در یک نمونهٔ ناخالص

**بحث**

نمونه مجهول شامل مخروطی از KHP و یک نمک خنثی است. این تجزیه به‌سهولت همراه با استانداردکردن باز انجام می‌شود.

**روش کار**

برای مقدار مناسب نمونه با مربی مشورت کنید. سپس دستورکارهای بخش ۲۹ ب ـ ۷ را دنبال کنید.

## ۲۹ ب ـ ۹. تعیین مقدار اسید سرکه و شراب

**بحث**

مقدار کل اسید سرکه یا شراب به‌آسانی به وسیلهٔ تیتراسیون با یک باز استاندارد تعیین می‌شود. با وجود اینکه اسیدهای دیگری نیز وجود دارند، مرسوم است که مقدار اسید سرکه را برحسب استیک‌اسید که اسید اصلی سرکه است گزارش کنند. به طور مشابه، با اینکه اسیدهای دیگری نیز در نمونه وجود دارند، محتوای اسید شراب برحسب تارتریک اسید موجود بیان می‌شود. اغلب سرکه‌ها حدود ٪۵ (w/v) اسید دارند که به صورت استیک اسید بیان می‌شود؛ شرابها معمولاً محتوی کمتر از ٪۱ (w/v) اسیدند که به صورت تارتریک اسید بیان می‌شود.

**روش کار**

(الف) در صورتی‌که *نمونهٔ مجهول سرکه است* (یادداشت ۱)، ۲۵٫۰۰ mL از آن با پی‌پت به داخل یک بالن حجم‌سنجی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب‌مقطر تا خط نشانه رقیق کنید. خوب مخلوط کنید و حجمهای ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری را با پی‌پت به داخل بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید. حدود ۵۰ mL آب و ۲ قطره فنول‌فتالئین به هر یک بیفزایید (یادداشت ۲) و تا ظهور اولین رنگ صورتی ثابت (~۳۰ s) با ۰٫۱ M NaOH استاندارد تیتر کنید.

مقدار کل اسید سرکه را به صورت درصد (w/v) $CH_3COOH$ (۶۰٫۰۵۳ g/mol) گزارش کنید.

(ب) در صورتی‌که نمونه مجهول *شراب است*، حجمهای ۰۰ر۵۰ میلی‌لیتری را با پی‌پت داخل بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید، تقریباً ۵۰ mL آب‌مقطر و ۲ قطره فنول‌فتالئین به هر یک اضافه کنید (یادداشت ۲) و تا ظهور اولین رنگ صورتی ثابت (۳۰ s~) تیتر کنید.

مقدار کل اسید در نمونهٔ شراب را به صورت درصد (w/v) تارتریک اسید $C_2H_4O_2(COOH)_2$ (۰۹ر۱۵۰ g/mol) گزارش کنید (یادداشت ۳).

**یادداشتها**

۱ـ مقدار کل اسید سرکهٔ محتوی بطری در معرض هوا کاهش می‌یابد. توصیه می‌شود نمونه‌های مجهول در ظروف جداگانه با درپوش محکم ذخیره شوند.

۲ـ در صورت نیاز به ایجاد تغییر رنگ قابل رؤیت در نمونه‌های رنگی، مقدار شناساگر مورد استفاده باید افزایش یابد.

۳ـ تارتریک اسید دو هیدوژن اسیدی دارد که هر دو در نقطه پایانی فنول‌فتالئین تیتر می‌شوند.

## ۲۹ ب ـ ۱۰. تعیین سدیم کربنات در یک نمونهٔ ناخالص

**بحث**

تیتراسیون سدیم کربنات در رابطه با استفاده از آن به عنوان یک استاندارد اولیه در بخش ۱۲ الف ـ ۲ بحث شد. برای تعیین کربنات در نمونهٔ مجهولی که عاری از آلاینده‌های مزاحم است نیز همان ملاحظات به‌کار می‌رود.

**روش کار**

مجهول را برای ۲ ساعت در $110\,^\circ C$ خشک و سپس در خشکانه‌ای خنک کنید. برای مقدار مناسب نمونه با مربی مشورت کنید. سپس دستور کارهای بخش ۲۹ ب ـ ۶ را دنبال کنید.

درصد $Na_2CO_3$ را در نمونه گزارش کنید.

## ۲۹ ب ـ ۱۱. تعیین نیتروژن آمین با روش کلدال

**بحث**

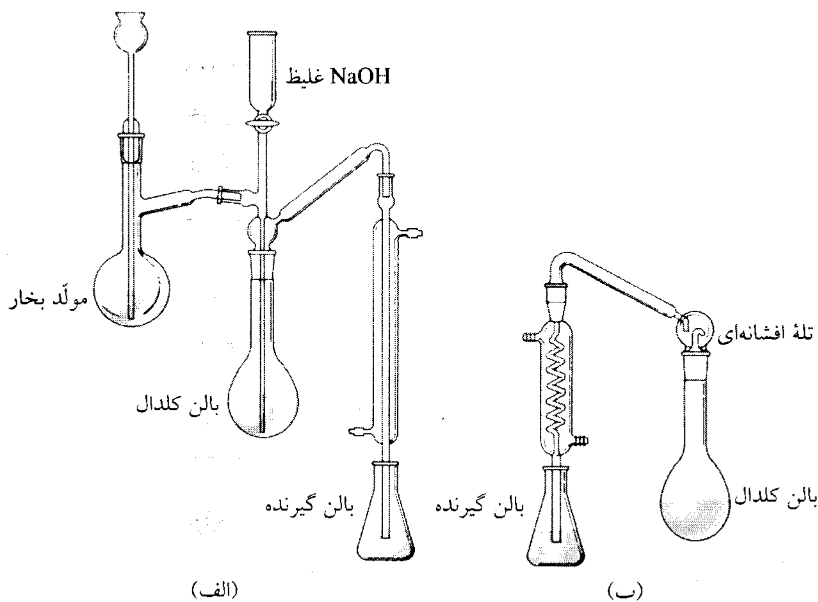
این دستور کارها برای تعیین پروتئین در موادی مانند غذا، آرد گندم، محصولات ماکارونی، حبوبات خشک و خوراک حیوانات اهلی مناسب‌اند. یک اصطلاح ساده، تجزیهٔ مجهولهای

حاوی شکلهای اکسیدهٔ بالاتر نیتروژن را ممکن می‌سازد [۵].

در روش کلدال (بخش ۱۲ ب ـ ۱ را ببینید) نمونه آلی در سولفوریک اسید داغ هضم می‌شود که کربن و هیدروژن نمونه را به $CO_2$ و $H_2O$ و نیتروژن‌آمین را به آمونیوم‌سولفات تبدیل می‌کند. پس از خشک‌شدن، سولفوریک اسید با افزایش مقدار اضافی سدیم‌هیدروکسید غلیظ خنثی می‌شود. سپس آمونیاک آزادشده به این روش، به داخل مقدار اضافی اندازه‌گیری‌شده‌ای از محلول استاندارد یک اسید، تقطیر و اضافی آن به‌وسیلهٔ تیتراسیون معکوس با باز استاندارد تعیین می‌شود. تجهیزات نوعی برای یک دستگاه تقطیر کلدال در شکل ۲۹ـ۱ نشان داده شده است. بالن گردن‌بلند را که هم برای هضم و هم برای تقطیر به‌کار برده می‌شود، *بالن کلدال* می‌نامند. در دستگاه شکل ۲۹ـ۱ الف، با بازکردن جزئی شیر مربوط به ظرف ذخیرهٔ NaOH، باز به‌آرامی اضافه می‌شود؛ سپس آمونیاک آزادشده به وسیلهٔ تقطیر با بخار به بالن دریافت‌کننده حمل می‌گردد.

در روش دیگر (شکل ۲۹ـ۱ ب) محلول غلیظی از سدیم هیدروکسید به‌دقت از جدار بالن کلدال به داخل آن ریخته می‌شود تا لایهٔ ثانویهٔ پایینتری تشکیل دهد. سپس قبل از اینکه اتلاف آمونیاک صورت گیرد، بالن به‌سرعت به یک تلهٔ افشانه و یک چگالندهٔ معمولی، متصل می‌شود. اکنون دو لایه به‌آرامی با چرخاندن بالن مخلوط می‌شوند.

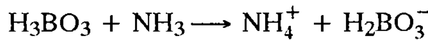
به منظور جمع‌آوری کمّی آمونیاک، لازم است انتهای چگالنده طی مرحله تقطیر در داخل




**شکل ۲۹ـ۱.** دستگاه تقطیر کلدال

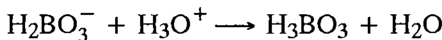
مایع موجود در بالن دریافت‌کننده قرار گیرد. به هرحال، انتهای چگالنده باید قبل از قطع گرمادادن، خارج شود، در غیر این‌صورت، مایع به داخل دستگاه مکیده خواهد شد.

دو روش معمولاً برای جمع‌آوری و اندازه‌گیری آمونیاک آزادشده از نمونه به‌کار برده می‌شود. در روش اول، آمونیاک به داخل حجم اندازه‌گیری‌شده‌ای از اسید استاندارد، تقطیر می‌شود. پس از اینکه تقطیر کامل شد، اسید اضافی با باز استاندارد تیتراسیون معکوس می‌شود. به دلیل قدرت اسیدی یونهای آمونیوم موجود در نقطه هم‌ارزی، به یک شناساگر با گسترهٔ تغییر رنگ اسیدی نیاز است. روش مناسب دیگر که فقط به یک محلول استاندارد نیاز دارد، شامل جمع‌آوری آمونیاک در مقدار اضافی اندازه‌گیری نشده‌ای از بوریک اسید است که آمونیاک را به وسیله واکنش زیر نگه می‌دارد:



$$H_3BO_3 + NH_3 \longrightarrow NH_4^+ + H_2BO_3^-$$

یون دی‌هیدروژن بورات یک باز تقریباً قوی است که می‌توان آن را با یک محلول استاندارد هیدروکلریک اسید تیتر کرد:



$$H_2BO_3^- + H_3O^+ \longrightarrow H_3BO_3 + H_2O$$

در نقطهٔ هم‌ارزی، محلول محتوی بوریک اسید و یونهای آمونیوم است؛ پس مجدداً به یک شناساگر با گسترهٔ تغییر رنگ اسیدی (مانند سبز برموکروزول) نیاز داریم.

## روش کار

### تهیه نمونه‌ها

برای اندازهٔ نمونه با مربی مشورت کنید. در صورتی‌که *مجهول گردی است* (مانند غذا)، نمونه‌ها را روی کاغذ صافیهای ۹ سانتیمتری وزن کنید (یادداشت ۱). کاغذ را اطراف نمونه تا کرده و هر یک را در یک بالن کلدال بیندازید (کاغذ از چسبیدن نمونه به گردن بالن جلوگیری می‌کند). در *صورتی‌که مجهول* گرد نیست (مانند حبوبات یا ماکارونی) می‌توان نمونه‌ها را به روش تفاضلی مستقیماً در بالنهای کلدال توزین کرد.

۲۲۵ mL از $H_2SO_4$ غلیظ، ۱۰ g گرد $K_2SO_4$ و کاتالیزگر (یادداشت ۲) به هر بالن اضافه کنید.

### هضم

بالنها را در یک وضعیت کج زیر هود یا محفظهٔ هضم تهیه‌شده ببینید. به‌آرامی تا جوش گرما دهید. در صورت ایجاد کف زیاد، گرمادادن را به طور موقت قطع کنید؛ هرگز اجازه

ندهید کف به گردن بالن برسد. به‌محض اینکه کف از بین رفت و اسید شدیداً شروع به جوشیدن کرد، می‌توان نمونه‌ها را به حال خود گذاشت و طی این مدت دستگاه تقطیر را سوار کرد. هضم را تا زمانی که محلول بی‌رنگ یا کمی زرد شود، ادامه دهید؛ این عمل ممکن است برای بعضی مواد ۲ تا ۳ ساعت طول بکشد. در صورت لزوم، *با احتیاط* مقداری اسید به جای اسید تلف‌شده در اثر تبخیر اضافه کنید.

هنگامی‌که هضم کامل شد، گرمادادن را قطع کنید. اجازه دهید بالنها تا دمای اتاق خنک شوند؛ چنانچه محتویات بالن علائم سفت‌شدن را نشان می‌دهند، بالنها را بچرخانید. با احتیاط ۲۵۰ mL آب به هر بالن بیفزایید و مجدداً بگذارید محلول تا دمای اتاق خنک شود.

## تقطیر آمونیاک

دستگاه تقطیری مانند آنچه در شکل ۲۹-۱ نشان داده شده است به‌کار ببرید. با پی‌پت ۰۰ر۵۰ mL از ۱ر۰ M HCl استاندارد را داخل بالن دریافت‌کننده بریزید (یادداشت ۳). بالن را طوری ببندید که نوک رابط زیر سطح اسید استاندارد واقع شود. جریان آب را در ژاکت چگالنده برقرار کنید.

بالن کلدال را کج نگه‌دارید و حدود ۶۰ mL از NaOH، ٪۵۰ (w/v) به‌آرامی داخل آن بریزید به طوری که مخلوط‌شدن آن با محلول موجود در بالن به حداقل برسد. *محلول سوزآور غلیظ شدیداً خورنده است و باید با احتیاط زیادی دستکاری شود* (یادداشت ۴). چند قطعه روی دانه‌ای (یادداشت ۵) و قطعهٔ کوچکی از کاغذ تورنسل اضافه کنید. *بلافاصله* بالن کلدال را به تلهٔ افشانه متصل سازید. با احتیاط، محتویات بالن را با چرخاندن آرام مخلوط کنید. پس از مخلوط‌شدن کامل، کاغذ تورنسل باید به رنگ آبی درآید که نشان‌دهنده بازی‌بودن محلول است.

محلول را بجوشانید و با سرعت ثابتی تقطیر کنید تا نصف الی یک سوم حجم اولیه باقی بماند. سرعت گرمادادن را کنترل کنید تا از کشیده‌شدن مایع داخل بالن گیرنده به درون بالن کلدال جلوگیری شود. پس از کامل‌شدن تقطیر بالن گیرنده را پایین بیاورید تا رابط از مایع کاملاً خالی شود. گرمادادن را قطع و دستگاه را از هم جدا کنید و داخل چگالنده را با مقادیر کمی آب‌مقطر آبکشی، و آب شستشو را در بالن گیرنده جمع‌آوری کنید. ۲ قطره سبز برموکرزول به بالن گیرنده بیفزایید و باقیماندهٔ HCl را تا تغییر رنگ شناساگر با ۱ر۰ M NaOH استاندارد، تیتر کنید.

درصد نیتروژن و درصد پروتئین (یادداشت ۶) را در نمونهٔ مجهول گزارش کنید.

**یادداشتها**

۱ـ در صورتی‌که از کاغذ صافی برای نگهداری نمونه استفاده می‌شود، یک قطعه کاغذ مشابه را در طول مدت تجزیه به عنوان شاهد به‌کار ببرید. کاغذ صافی شستشو داده شده با اسید، اغلب به مقادیر قابل توجهی یون آمونیوم آلوده است و در صورت امکان باید از استفاده از آن اجتناب کرد.

۲ـ هر یک از مواد زیر فرایند هضم را کاتالیز می‌کنند: یک بلور از $CuSO_4$، ۱ر۰ g از سلنیم، ۲ر۰ g از $CuSeO_3$. در صورت تمایل، کاتالیزگر را می‌توان حذف کرد.

۳ـ یک روش اصلاح‌شده در حدود ۵۰ mL از محلول ۴٪ بوریک اسید را به جای HCl استاندارد در بالن گیرنده به‌کار می‌برد. پس از کامل‌شدن تقطیر، آمونیوم بورات تولیدشده با ۱ر۰ M HCl استاندارد و ۲ تا ۳ قطره سبز برموکرزول به عنوان شناساگر تیتر می‌شود.

۴ـ در صورتی که محلول سدیم هیدروکسید با پوست شما تماس پیدا کرد، **فوراً** سطح آسیب‌دیده را با مقادیر زیادی آب بشویید.

۵ـ روی دانه‌ای (عدد مش ۱۰ تا ۲۰) به منظور به حداقل رساندن پلغ‌زدن طی تقطیر، اضافه می‌شود؛ این جسم به‌کندی با قلیا واکنش می‌دهد و حبابهای کوچک هیدروژن را تولید می‌کند که از ابرگرمایش محلول جلوگیری می‌کند.

۶ـ درصد پروتئین در مجهول از حاصلضرب درصد N در ضریب ۷۰ر۵ برای حبوبات، ۲۵ر۶ برای گوشت و ۳۸ر۶ برای فراورده‌های لبنی به دست می‌آید.

## ۲۹ ج . تیتراسیونهای رسوبی

همان‌طور که در فصل ۱۳ اشاره شد، در اغلب تیتراسیونهای رسوبی از محلول استاندارد نقره‌نیترات به عنوان تیترکننده استفاده می‌کنند. دستورکارهایی برای تیتراسیون حجم‌سنجی یون‌کلرید با استفاده از شناساگر جذب سطحی در زیر می‌آید.

### ۲۹ ج ـ ۱. تهیه محلول استاندارد نقره‌نیترات

**روش کار**

با استفاده از ترازوی تک‌کفه‌ای، جرم معینی از $AgNO_3$ را به داخل یک بطری توزین منتقل کنید (یادداشت ۱). برای حدود ۱ ساعت نه خیلی بیشتر (یادداشت ۲) در ۱۱۰ $^\circ C$ خشک و سپس در خشکانه‌ای تا دمای اتاق خنک کنید. بطری و محتوی آن را وزن کنید (با دقت ۱ر۰ mg). با استفاده از یک قیف مناسب کل $AgNO_3$ را به یک بالن

حجم‌سنجی منتقل کنید. بطری توزین را بپوشانید و آن‌را به همراه باقیماندهٔ جامد موجود در آن مجدداً وزن کنید. قیف را کاملاً آبکشی کنید. $AgNO_3$ را حل کنید تا نشانه با آب به حجم برسانید و خوب مخلوط کنید (یادداشت ۳). غلظت مولی این محلول را محاسبه کنید.

### یادداشتها

۱ـ در مورد حجم و غلظتی از $AgNO_3$ که باید تهیه شود با مربی مشورت کنید. جرم $AgNO_3$ برداشته‌شده به شرح زیر است:

| غلظت یون نقره، M | جرم تقریب (g) $AgNO_3$ مورد نیاز برای تهیه | | |
|---|---|---|---|
| | ۱۰۰۰ mL | ۵۰۰ mL | ۲۵۰ mL |
| ۰٫۱۰ | ۱۶٫۹ | ۸٫۵ | ۴٫۲ |
| ۰٫۰۵ | ۸٫۵ | ۴٫۲ | ۲٫۱ |
| ۰٫۰۲ | ۳٫۴ | ۱٫۸ | ۱٫۰ |

۲ـ گرمادادن طولانی باعث تجزیهٔ جزئی $AgNO_3$ می‌شود. مقداری تغییر رنگ ممکن است حتی پس از ۱ ساعت در $110\,^{\circ}C$ رخ دهد؛ اثر این تجزیه بر خلوص واکنشگر معمولاً جزئی است.

۳ـ محلولهای نقره‌نیترات را باید هنگامی‌که مورد استفاده قرار ندارند در جای تاریکی نگهداری کرد.

## ۲۹ ج ـ ۲. تعیین کلرید توسط تیتراسیون با شناساگر جذب سطحی

### بحث

در این تیتراسیون از شناساگر جذب سطحی آنیون دی‌کلروفلوئورسین برای مشخص‌کردن نقطه پایانی استفاده می‌شود. با اولین مقدار اضافی تیترکننده، شناساگر در لایهٔ یونی مخالف اطراف نقره‌کلرید قرار می‌گیرد و به جامد رنگ می‌دهد (بخش ۱۳ ب ـ ۱). به منظور دستیابی به تغییر رنگ مناسب، مطلوب است ذرات نقره‌کلرید در حالت کلوییدی باشند. دکسترین به محلول اضافه می‌شود تا کلویید را پایدار و از لخته‌شدن آن جلوگیری کند.

**تهیه محلولها**

شناساگر دی‌کلرو فلوئورسین (کافی برای چند صد تیتراسیون). ۰٫۲ g دی‌کلروفلوئورسین را در محلولی که از مخلوط‌کردن ۷۵ mL اتانول و ۲۵ mL آب تهیه شده است، حل کنید.

**روش کار**

مجهول را برای حدود ۱ ساعت در $110\,^{\circ}C$ خشک کنید و بگذارید تا دمای اتاق در خشکانه‌ای خنک شود. نمونه‌های مجزا را (با دقت ۰٫۱ mg) وزن کنید و در بالنهای مخروطی مجزا بریزید و در حجم مناسبی از آب‌مقطر حل کنید (یادداشت ۱). به هر یک در حدود ۰٫۱ g دکسترین و ۵ قطره شناساگر بیفزایید. با $AgNO_3$ تا ظهور اولین رنگ ثابت صورتی نقره دی‌کلروفلوئورسینات تیتر کنید (یادداشت ۲). درصد $Cl^-$ را در مجهول گزارش کنید.

**یادداشتها**

۱ـ نمونه‌های ۰٫۲۵ گرمی را برای ۰٫۱ M $AgNO_3$ و حدود نصف این مقدار را برای ۰٫۰۵ M آن به‌کار برید. اولی را در حدود ۲۰۰ mL آب‌مقطر و دومی را در ۱۰۰ mL حل کنید. در صورتی‌که درنظر دارید از ۰٫۰۲ M $AgNO_3$ استفاده کنید، یک نمونه ۰٫۴ گرمی را در بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری وزن‌کرده و حجمهای ۵۰ میلی‌لیتری را برای تیتراسیون به‌کار برید.

۲ـ $AgCl$ کلوییدی به‌ویژه در حضور شناساگر، به تجزیهٔ نوری حساس است؛ تلاش برای انجام تیتراسیون در نور مستقیم آفتاب با شکست مواجه خواهد شد. در صورتی‌که مشکل تجزیهٔ نوری وجود داشته باشد، نقطه پایانی تقریبی را با تیتراسیون مقدماتی به طور تقریب تعیین و از این کمیت برای تخمین حجم $AgNO_3$ مورد نیاز برای نمونه‌های دیگر استفاده کنید. برای هر یک از نمونه‌های بعدی، شناساگر و دکسترین را تنها بعد از اینکه بیشتر $AgNO_3$ اضافه شد، بیفزایید و سپس تیتراسیون را بدون درنگ کامل کنید.

## ۲۹ د . تیتراسیون تشکیل کمپلکس با EDTA

بحث مربوط به موارد کاربرد تجزیه‌ای EDTA به عنوان یک واکنشگر کی‌لیت‌ساز را در فصل ۱۴ ببینید. دستورکارهایی برای تیتراسیون مستقیم منیزیم و تعیین سختی آب طبیعی در زیر می‌آید.

## ۲۹ د ـ ۱. تهیهٔ محلولها

**روش کار**

برای این تیتراسیونها، یک بافر با ۱۰ = pH و یک محلول شناساگر مورد نیاز است.

(الف) *محلول بافر*، ۱۰ = *pH*. (کافی برای ۸۰ تا ۱۰۰ تیتراسیون). ۵۷ mL از $NH_3$ غلیظ و ۷ g از $NH_4Cl$ را با مقدار کافی آب‌مقطر رقیق کنید تا ۱۰۰ mL محلول تهیه شود.

(ب) *شناساگر سیاه اریوکروم T*. (کافی برای حدود ۱۰۰ تیتراسیون.) ۱۰۰ mg از جسم جامد را در محلولی شامل ۱۵ mL اتانول‌آمین و ۵ mL اتانول مطلق حل کنید. این محلول باید هر دو هفته به صورت تازه تهیه شود؛ گذاشتن در جای خنک تجزیه آن را کند می‌کند.

## ۲۹ د ـ ۲. تهیه محلول استاندارد EDTA ۰٫۰۱ M

**بحث**

توضیحات مربوط به خواص $Na_2H_2Y\ .\ 2H_2O$ با خلوص واکنشگری و کاربرد آن در تهیه مستقیم محلولهای EDTA استاندارد را در بخش ۱۴ ب ـ ۱ ببینید.

**روش کار**

در حدود ۴ g از $Na_2H_2Y\ .\ 2H_2O$ دو آبهٔ خالص را در ۸۰ °C برای ۱ ساعت خشک کنید (یادداشت ۱) تا رطوبت سطحی آن خارج شود. در خشکانه‌ای تا دمای اتاق خنک کنید. حدود ۳٫۸ g را (با دقت میلی‌گرم) وزن کنید، داخل یک بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری بریزید (یادداشت ۲). برای اطمینان از انتقال کمّی، از قیف گرد استفاده کنید؛ قبل از خارج‌کردن قیف از بالن، آن را خوب آبکشی کنید. ۶۰۰ تا ۸۰۰ mL آب بیفزایید (یادداشت ۳) و به تناوب بچرخانید. انحلال ممکن است ۱۵ دقیقه یا بیشتر وقت بگیرد. وقتی تمام جامد حل شد، با آب تا نشانهٔ رقیق و خوب مخلوط کنید (یادداشت ۴). در محاسبهٔ مولاریته محلول، وزن نمک را برای ٪۰٫۳ رطوبتی که معمولاً پس از خشک‌کردن در ۸۰ °C باقی می‌ماند، تصحیح کنید.

**یادداشتها**

۱ـ دستورکارهای ویژه برای خالص‌سازی نمک دی‌سدیم داده شده است [۶].

۲ـ در صورت تمایل می‌توان محلول را از نمک دی‌سدیم بدون آب تهیه کرد. وزن

برداشته شده باید حدود ۳٫۶ g باشد.

۳ـ آبی که برای تهیه محلولهای EDTA استاندارد به‌کار می‌رود باید کاملاً عاری از کاتیونهای چند والانسی باشد. اگر شکی دربارهٔ ماهیت آن وجود دارد، آب را قبل از استفاده از یک رزین تبادل کاتیونی عبور دهید.

۴ـ در روش دیگر، محلول EDTA تقریباً ۰٫۰۱ M را می‌توان تهیه و با تیتراسیون مستقیم در برابر محلول $Mg^{2+}$ با غلظت معلوم، استاندارد کرد (با استفاده از دستور کارهای بخش ۲۹ د ـ ۳).

## ۲۹ د ـ ۳. تعیین منیزیم با تیتراسیون مستقیم

**بحث**

بخش ۱۴ ب ـ ۷ را ببینید.

**روش کار**

برای دریافت مجهول، یک بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری تمیز تحویل بگیرید، تا نشانه با آب رقیق و خوب مخلوط کنید. حجمهای ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری را به بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید، ۱ تا ۲ قطره بافر ۱۰ = pH و ۳ تا ۴ قطره شناساگر سیاه اریوکروم T به هر یک بیفزایید. با ۰٫۰۱ M EDTA تا تغییر رنگ از قرمز به آبی خالص تیتر کنید (یادداشتهای ۱ و ۲).

نتایج را برحسب قسمت در میلیون $Mg^{2+}$ در نمونه بیان کنید.

**یادداشتها**

۱ـ تغییر رنگ در نزدیکی نقطه پایانی کند است. باید دقت کنیم که از مصرف اضافی تیترکننده جلوگیری شود.

۲ـ در صورتی‌که سایر فلزات قلیایی خاکی حضور داشته باشند، آنها نیز به همراه $Mg^{2+}$ تیتر خواهند شد؛ حذف $Ca^{2+}$ و $Ba^{2+}$ را می‌توان با $(NH_4)_2CO_3$ انجام داد. اغلب کاتیونهای چند والانسی نیز تیتر می‌شوند. برای حذف این منبع مزاحمت، ممکن است به رسوبگیری به صورت هیدروکسیدها و یا استفاده از واکنشگر پوشاننده نیاز باشد.

## ۲۹ د ـ ۴. تعیین سختی آب

**بحث**

بخش ۱۴ ب ـ ۹ را ببینید.

**روش کار**

حجمهای ۰٫۰۰ ۱۰۰ میلی‌لیتری از نمونه را با چند قطره HCl اسیدی کنید، به‌آرامی تا حذف $CO_2$ بجوشانید، خنک کنید، ۳ تا ۴ قطره قرمز متیل بیفزایید و با ۱٫۰ M NaOH خنثی کنید. ۲ mL از بافر ۱۰ = pH، ۳ تا ۴ قطره سیاه اریوکروم T وارد کنید و با ۰٫۰۱ M $Na_2H_2Y$ تا تغییر رنگ از قرمز به آبی خالص تیتر کنید (یادداشت).

نتایج را برحسب میلی‌گرمهای $CaCO_3$ در لیتر آب گزارش کنید.

**یادداشت**

در صورت عدم حضور $Mg^{2+}$، تغییر رنگ کند است. در این حالت، ۱ تا ۲ mL از ۰٫۱ M $MgY^{2-}$ را قبل از آغاز تیتراسیون، بیفزایید. این واکنشگر توسط افزایش ۲٫۶۴۵ g از $MgSO_4 . 7H_2O$ به ۳٫۷۲۲ g از $Na_2H_2Y . 2H_2O$ در ۵۰ mL آب‌مقطر تهیه می‌شود. سپس محلول نسبت به فنول‌فتالئین کمی قلیایی و تا ۱۰۰ mL رقیق می‌شود. حجم کوچکی از محلول با بافر ۱۰ = pH و چند قطره شناساگر سیاه اریوکروم T مخلوط می‌شود که باید رنگ بنفش تیره به دست دهد. یک قطرهٔ تک از محلول ۰٫۰۱ M EDTA باید موجب تغییر رنگ به آبی شود، در حالی‌که همین حجم از ۰٫۰۱ M $Mg^{2+}$ باید موجب تغییر رنگ به قرمز شود. در صورت نیاز، ترکیب را با EDTA یا $Mg^{2+}$ تا دستیابی به این شرایط تعدیل کنید.

## ۲۹ هـ. تیتراسیونها با پتاسیم پرمنگنات

خواص و کاربرد پتاسیم پرمنگنات در بخش ۱۷ ج ـ ۱ توضیح داده شده است. دستورکارهایی برای تعیین آهن در سنگ معدن و کلسیم در سنگ آهک در زیر داده می‌شود.

### ۲۹ هـ ـ ۱. تهیه پتاسیم پرمنگنات ۰٫۰۲ M

**بحث**

بحث مربوط به احتیاطهایی را که در تهیه و نگهداری محلولهای پرمنگنات لازم است رعایت شود در صفحهٔ ۴۷۶ ببینید.

**روش کار**

در حدود ۳٫۲ g از $KMnO_4$ را در ۱ L آب مقطر حل کنید. محلول را تقریباً ۱ ساعت در حال جوشیدن آرام نگهدارید. درپوش ظرف را ببندید و بگذارید یک شب بماند.

$MnO_2$ را با صاف‌کردن (یادداشت ۱) از درون بوتهٔ صافی متخلخل با منافذ ریز (یادداشت ۲) و یا از درون بوتهٔ گوچ یا پشم‌شیشه‌ای خارج کنید. محلول را به بطری با درپوش شیشه‌ای تمیزی منتقل کنید؛ هنگام عدم استفاده از آن در تاریکی نگه دارید.

**یادداشتها**

۱ـ در صورتی‌که محلول پرمنگنات در یک روز استاندارد می‌شود و مورد استفاده قرار می‌گیرد، مرحل گرمادادن و صاف‌کردن را می‌توان حذف کرد.

۲ـ $MnO_2$ جمع‌آوری شده روی صفحه متخلخل را با $H_2SO_4$، ۱ M محتوی چند میلی‌لیتر از $H_2O_2$، ٪۳ و سپس آبکشی با مقادیر زیادی آب، خارج کنید.

## ۲۹ هـ ـ ۲. استانداردکردن محلولهای پتاسیم پرمنگنات

**بحث**

بحث مربوط به استانداردهای اولیه برای محلولهای پرمنگنات را در بخش ۱۷ ج ـ ۱ ببینید. دستورکارهایی برای استانداردکردن با سدیم اکسالات در زیر داده می‌شود.

**روش کار**

در حدود ۱٫۵ g از $Na_2C_2O_4$ با خلوص استاندارد را برای حداقل ۱ ساعت در ۱۱۰ °C خشک کنید. در خشکانه‌ای خنک کنید، نمونه‌های مجزای ۰٫۲ تا ۰٫۳ گرمی را (با دقت ۰٫۱ mg) وزن نمایید و در بشرهای ۴۰۰ میلی‌لیتری بریزید. هر نمونه را در حدود ۲۵۰ mL از ۱ M $H_2SO_4$ حل کنید. هر محلول را تا ۸۰ °C الی ۹۰ °C گرما دهید و ضمن همزدن با یک دماسنج، با $KMnO_4$ تیتر کنید. باید اجازه داد تا رنگ صورتی ایجادشده در اثر افزایش پتاسیم پرمنگنات قبل از واردشدن تیترکنندهٔ بیشتر، ناپدید شود (یادداشتهای ۱ و ۲). در صورتی‌که دما به زیر ۶۰ °C تنزل کند، مجدداً آن را گرما دهید. اولین رنگ صورتی ثابت (~۳۰ s) را به عنوان نقطه پایانی درنظر بگیرید (یادداشتهای ۳ و ۴). نقطه پایانی شاهد را با تیتراسیون حجم یکسانی از ۱ M $H_2SO_4$ تعیین کنید.

داده‌های تیتراسیون را برای شاهد تصحیح و غلظت محلول پرمنگنات را محاسبه کنید (یادداشت ۵).

**یادداشتها**

۱ـ هرگونه $KMnO_4$ پاشیده‌شده به دیواره‌های بشر را بلافاصله با جریانی از آب به داخل تودهٔ مایع بشویید.

۲ـ در صورتی‌که $KMnO_4$ خیلی سریع افزوده شود، $MnO_2$ پودری ریز همراه با $Mn^{2+}$ تشکیل می‌شود و موجب خواهد شد که محلول به رنگ قهوه‌ای کمرنگی درآید. تشکیل رسوب مادامی که اکسالات کافی جهت کاهش $MnO_2$ به $Mn^{2+}$ وجود دارد، مسئله‌ای جدی نیست؛ تیتراسیون به‌آسانی با ناپدیدشدن رنگ قهوه‌ای قطع می‌شود. محلول باید در نقطه پایانی عاری از $MnO_2$ باشد.

۳ـ برای تعیین حجم تیترکننده می‌توان سطح محلول پرمنگنات را به جای ته هلاله مورد استفاده قرار داد. یا اینکه، با روشن‌کردن پشت بورت با چراغ قوه یا کبریت، خواندن هلاله به طریق معمول ممکن می‌شود.

۴ـ محلول پرمنگنات نباید بیش از حد لزوم در بورت باقی بماند، زیرا ممکن است تجزیهٔ جزئی به $MnO_2$ صورت گیرد. $MnO_2$ تازه تشکیل‌شده را می‌توان با ۱ M $H_2SO_4$ محتوی مقدار کمی از $H_2O_2$، ٪۳ از یک سطح شیشه‌ای زدود.

۵ـ همان‌طورکه در صفحهٔ ۴۷۸ یادآوری شد، این روش کار مولاریته‌هایی راکه چند دهم‌درصد کمترند به دست می‌دهد. برای حصول نتایج با صحت بیشتر، از یک بورت مقدار کافی پرمنگنات وارد کنید تا با ٪۹۰ تا ٪۹۵ اکسالات واکنش دهد (در حدود ۴۰ mL از ۰٫۰۲ M $KMnO_4$ برای ۰٫۳g نمونه). بگذارید محلول تا بی‌رنگ‌شدن پرمنگنات بماند. سپس تا ۶۰ °C گرما دهید و تیتراسیون را کامل کنید، اولین رنگ صورتی ثابت (~۳۰ s) را به عنوان نقطه پایانی بگیرید (یادداشتهای ۳ و ۴). نقطه پایانی شاهد را با تیتراسیون حجم یکسانی از ۱ M $H_2SO_4$ تعیین کنید.

## ۲۹ هـ ـ ۳. تعیین کلسیم در سنگ آهک

### بحث

کلسیم مانند تعدادی از کاتیونهای دیگر، به‌راحتی به وسیلهٔ رسوبگیری با یون اکسالات، اندازه‌گیری می‌شود. کلسیم اکسالات جامد را صاف می‌کنند و می‌شویند تا از اضافی واکنشگر رسوب‌دهنده آزاد شود و در اسید رقیق حل می‌کنند. سپس اکسالیک اسید آزادشده در این مرحله را با پرمنگنات استاندارد یا بعضی واکنشگرهای اکسندهٔ دیگر تیتر می‌کنند. این روش برای نمونه‌هایی که محتوی منیزیم و فلزات قلیایی باشند اعمال‌پذیر است. اکثر کاتیونهای دیگر نباید حضور داشته باشند، زیرا این کاتیونها یا به صورت اکسالات رسوب می‌دهند و یا همرسوب می‌شوند که موجب خطاهای مثبتی در تجزیه می‌گردند.

**عوامل مؤثر بر ترکیب رسوبهای کلسیم اکسالات.** لازم است نسبت مولی بین کلسیم و اکسالات در رسوب و بنابراین در محلول هنگام تیتراسیون دقیقاً واحد باشد. برای اطمینان از

برقراری این شرط، رعایت چند احتیاط الزامی است. مثلاً، کلسیم اکسالات تشکیل‌شده در محلول خنثی یا آمونیاکی احتمالاً به‌کلسیم هیدروکسید یا کلسیم اکسالات بازی آلوده است که هر یک موجب حصول نتایج پایینی می‌شود. با افزایش اکسالات به محلول اسیدی نمونه و تشکیل آهسته رسوب موردنظر با افزایش قطره قطره آمونیاک، از تشکیل این ترکیبات جلوگیری می‌شود. کلسیم اکسالات بلوری درشتی که تحت این شرایط تولید می‌شود، به‌آسانی صاف می‌گردد، اتلاف ناشی از انحلالپذیری کلسیم اکسالات در pH بالای ۴ ناچیز است؛ مشروط بر اینکه شستشو تنها به آزادکردن رسوب از اکسالات اضافی محدود شود.

چنانچه غلظت سدیم در نمونه از غلظت کلسیم بیشتر باشد، همرسوبی سدیم‌اکسالات یک منبع خطای مثبت در تعیین کلسیم محسوب می‌شود. خطای حاصل از این منبع را می‌توان با رسوبگیری مجدد، حذف کرد.

---

**رسوبگیری مجدد روشی است برای به حداقل رساندن خطاهای همرسوبی به وسیلهٔ انحلال رسوب اولیه و سپس تشکیل مجدد جامد.**

---

در صورتی‌که منیزیم نیز با غلظت زیاد حضور داشته باشد، ممکن است منبع آلودگی شود. یون اکسالات اضافی با تشکیل کمپلکسهای محلول اکسالات با منیزیم، به جلوگیری از ایجاد مزاحمت کمک می‌کند. صاف‌کردن بلافاصلهٔ کلسیم اکسالات نیز می‌تواند به جلوگیری از مزاحمت کمک کند، زیرا منیزیم اکسالات تمایل زیادی به تشکیل محلولهای ابرسیرشده دارد که تشکیل رسوب در آنها پس از یک‌ساعت یا بیشتر تحقق می‌یابد. این اقدامات برای نمونه‌هایی که محتوی منیزیم بیشتری نسبت به‌کلسیم باشند کافی نیست. در اینجا رسوبگیری مجدد کلسیم اکسالات ضروری است.

**ترکیب سنگهای آهک.** سنگ آهک اساساً از کلسیم کربنات تشکیل شده است؛ سنگهای آهکی دولومیتی مقدار زیادی منیزیم کربنات نیز دارند. مقادیر کمی کلسیم و منیزیم سیلیکات نیز به همراه کربناتها و سیلیکاتهای آهن، آلومینیم، منگنز، تیتانیم، سدیم و فلزات دیگر وجود دارند.

هیدروکلریک اسید حلال مؤثری برای اکثر سنگهای آهکی است. تنها سیلیس که مزاحم تجزیه نیست، حل نشده باقی می‌ماند. بعضی از سنگهای آهکی پس از احتراق آسانتر تجزیه می‌شوند و تنها تعداد کمی به ذوب کربناتی نیاز دارند.

روش زیر تا حد زیادی برای تعیین کلسیم در اکثر سنگهای آهکی مؤثر است. آهن و آلومینیم در مقادیر هم‌ارز با کلسیم مزاحم نیستند. مقادیر کمی از منگنز و تیتانیم نیز می‌تواند وجود داشته باشد.

### روش کار

#### تهیه نمونه

مجهول را برای ۱ تا ۲ ساعت در ۱۱۰ $^\circ C$ خشک و در خشکانه‌ای خنک کنید. در صورتی‌که ماده اسید به‌راحتی تجزیه می‌شود، نمونه‌های ۲۵ر۰ تا ۳۰ر۰ گرمی را (با دقت ۱ر۰ mg) وزن کنید، داخل بشرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید. به هر نمونه، ۱۰ mL آب بیفزایید و با یک شیشه ساعت بپوشانید. ۱۰ mL از HCl غلیظ را قطره‌قطره بیفزایید، دقت کنید که هنگام افزایش اسید از اتلاف نمونه در اثر پاشیده‌شدن جلوگیری شود.

#### رسوبگیری کلسیم اکسالات

۵ قطره آب برم سیرشده بیفزایید تا هر گونه آهن موجود در نمونه را اکسید کند و برای ۵ دقیقه به‌آرامی بجوشانید (**از هود استفاده کنید**) تا $Br_2$ اضافی خارج شود. هر یک از محلولهای نمونه را تا حدود ۵۰ mL رقیق کنید، تا نقطه‌جوش گرما دهید و ۱۰۰ mL از محلول $(NH_4)_2C_2O_4$، ٪۶ (w/v) داغ بیفزایید. ۳ تا ۴ قطره قرمز متیل اضافه کنید و $CaC_2O_4$ را به وسیله افزایش کند ۶ M $NH_3$ رسوب دهید. هنگامی‌که شناساگر شروع به تغییر رنگ کرد، $NH_3$ را با سرعت یک قطره در هر ۳ تا ۴ ثانیه اضافه کنید. افزایش را ادامه دهید تا محلولها به رنگ بین زرد ـ نارنجی شناساگر باز گردد ( pH معادل ۵ر۴ تا ۵ر۵). بگذارید محلولها برای ۳۰ دقیقه نه بیشتر بمانند (یادداشت) و صاف کنید، بوته صافیهای متخلخل یا بوته‌های گوچ با توری صافی مناسب‌اند. رسوبها را با چند حجم ۱۰ میلی‌لیتری آب سرد بشویید. قسمت خارجی بوته‌ها را بشویید تا باقیماندهٔ $(NH_4)_2C_2O_4$ جدا شود و آنها را به داخل بشرهایی که $CaC_2O_4$ در آنها تشکیل شده بود، برگردانید.

#### تیتراسیون

به هر یک از بشرهای محتوی کلسیم اکسالات رسوب داده شده و بوته، ۱۰۰ mL آب و ۵۰ mL از ۳ M $H_2SO_4$ اضافه کنید. تا ۸۰ $^\circ C$ الی ۹۰ $^\circ C$ گرما دهید و با پرمنگنات ۰۲ر۰ M تیتر کنید. دما در حین تیتراسیون باید بیش از ۶۰ $^\circ C$ باشد، در صورت لزوم مجدداً گرما دهید.

درصد CaO را در مجهول گزارش کنید.

#### یادداشت

در صورتی که در مجهول $Mg^{2+}$ موجود نباشد، زمان ساکن ماندن محلول می‌تواند طولانی‌تر شود.

## ۲۹ هـ ـ ۴. تعیین آهن در کانه

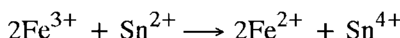
**بحث**

کانه‌های معمولی آهن عبارت‌اند از هماتیت ($Fe_2O_3$)، مگنتیت ($Fe_3O_4$) و لیمونیت ($2Fe_2O_3 . 3H_2O$). مراحل تجزیه این کانه‌ها شامل (۱) انحلال نمونه، (۲) کاهش آهن به حالت دو والانسی و (۳) تیتراسیون آهن (II) با یک اکسندهٔ استاندارد است.

**تجزیهٔ کانه‌های آهن.** کانه‌های آهن اغلب در هیدروکلریک اسید داغ کاملاً تجزیه می‌شوند. سرعت حمله این واکنشگر در حضور مقدار کمی از قلع (II) کلرید افزایش می‌یابد. تمایل آهن (II) و آهن (III) برای تشکیل کمپلکسهای کلرو موجب کارایی هیدروکلریک‌اسید در مقایسه با نیتریک یا سولفوریک اسید به عنوان حلال برای کانه‌های آهن شود.

بسیاری از کانه‌های آهن حاوی سیلیکاتهایی‌اند که ممکن است کاملاً توسط عمل با هیدروکلریک اسید تجزیه نشوند. تجزیهٔ ناقص به وسیلهٔ باقیماندهٔ تیره‌ای که پس از عمل طولانی با اسید بر جای می‌ماند مشخص می‌شود. باقیماندهٔ سفید سیلیس آبدار که به هیچ‌وجه مزاحم نیست، نشان‌دهندهٔ تجزیهٔ کامل است.

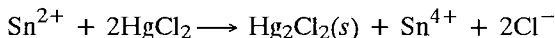
**پیش‌کاهش آهن.** از آنجاکه قسمتی یا تمام آهن پس از تجزیهٔ نمونه در حالت سه والانسی است، پیش کاهش به آهن (II) باید قبل از تیتراسیون با اکسنده انجام شود. هر یک از روشهای توصیف‌شده در بخش ۱۷ الف ـ ۱ را می‌توان به‌کار برد. احتمالاً مناسبترین پیش‌کاهنده برای آهن، قلع (II) کلرید است:



$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

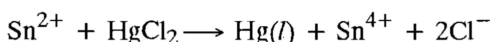
تنها گونه‌های معمول دیگری که به‌وسیلهٔ این واکنشگر کاهیده می‌شوند حالتهای اکسایش بالای آرسنیک، مس، جیوه، مولیبدن، تنگستن و وانادیم‌اند.

واکنشگر کاهندهٔ اضافی با افزایش جیوه (II) کلرید حذف می‌شود:



$$Sn^{2+} + 2HgCl_2 \longrightarrow Hg_2Cl_2(s) + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

جیوه (I) کلرید کم محلول ($Hg_2Cl_2$) پرمنگنات را کاهش نمی‌دهد و جیوه (II) کلرید اضافی ($HgCl_2$) آهن (II) را مجدداً اکسید نمی‌کند. در هر حال باید دقت کرد تا از تحقق واکنش زیر جلوگیری شود:



$$Sn^{2+} + HgCl_2 \longrightarrow Hg(l) + Sn^{4+} + 2Cl^-$$

جیوهٔ عنصری با پرمنگنات واکنش می‌دهد و باعث می‌شود که نتایج تجزیه بالا باشد: از تشکیل جیوه که توسط اضافی قابل توجه قلع (II)، تشدید می‌شود، با کنترل دقیق این اضافی و افزایش سریع جیوه (II) کلرید اضافی جلوگیری می‌گردد. ظهور رسوب سفید ابریشمی شکل پس از

افزایش جیوه (II) نشان‌دهندهٔ کاهش مناسب است. تشکیل رسوب خاکستری در این موقع، وجود جیوهٔ فلزی را نشان می‌دهد؛ عدم وجود کامل رسوب نشان می‌دهد که مقدار قلع (II) کلرید کافی به‌کار برده نشده است. در هر یک از این دو صورت، نمونه باید دور ریخته شود.

**تیتراسیون آهن (II).** واکنش آهن (II) با پرمنگنات یکنواخت و سریع است. به هرحال، وجود آهن (II) در مخلوط واکنش، اکسایش یون کلرید توسط پرمنگنات را القا می‌کند، واکنشی که معمولاً سریع پیش نمی‌رود تا باعث خطای جدی شود. در صورتی‌که این واکنش کنترل نگردد، نتایج بالایی حاصل می‌شود. اثرهای آن‌را می‌توان با حذف هیدروکلریک اسید به وسیلهٔ تبخیر با سولفوریک اسید یا به وسیلهٔ واردکردن *واکنشگر زیمرمان-راین‌هارت* که حاوی منگنز (II) در مخلوط نسبتاً غلیظی از سولفوریک و فسفریک است، حذف کرد.

گمان می‌رود اکسایش یون کلرید طی تیتراسیون شامل واکنش مستقیم بین این گونه و یونهای منگنز (III) است که در کاهش یون پرمنگنات با آهن (II) یک مادهٔ حدواسط تشکیل می‌دهد. عقیده بر این است که وجود منگنز (II) در واکنشگر زیمرمان-راین‌هارت، توسط کاهش پتانسیل زوج منگنز (II) / منگنز (III)، از تشکیل کلر جلوگیری می‌کند. تصور می‌شود که یون فسفات با تشکیل کمپلکسهای پایدار منگنز (III) اثر مشابهی اعمال می‌کند. علاوه براین، یونهای فسفات با آهن (III) واکنش می‌دهند و کمپلکسهای تقریباً بی‌رنگی می‌سازند، و بنابراین رنگ زرد کمپلکسهای آهن (III) /کلرو با نقطه پایانی تداخل نمی‌کند [۷].

### تهیه واکنشگرها

محلولهای زیر برای حدود ۱۰۰ تیتراسیون کافی است.

(الف) *قلع (II) کلرید*، ۰٫۲۵$M$. ۶۰ g از $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ عاری از آهن را در ۱۰۰ mL از HCl غلیظ و در صورت لزوم گرم کنید. پس از اینکه جامد حل شد، با آب‌مقطر تا ۱ L رقیق و در بطری درپوش‌دار محکم نگهداری کنید. چند قطعه قلع خزه مانند برای کمک به نگهداری محلول، بیفزایید.

(ب) جیوه *(II) کلرید*، ۵٪ $(w/v)$. ۵۰ g از $HgCl_2$ را در ۱ L آب‌مقطر حل کنید.

(ج) *واکنشگر زیمرمان-راین‌هارت*. ۳۰۰ g از $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ را در ۱ L آب حل کنید. با احتیاط ۴۰۰ mL از $H_2SO_4$ غلیظ، ۴۰۰ mL از $H_3PO_4$ ۸۵٪ بیفزایید و تا ۳ L رقیق کنید.

### روش کار

**تهیهٔ نمونه**

کانه را حداقل برای ۳ ساعت در ۱۱۰°C خشک کنید و بگذارید در خشکانه‌ای تا دمای

اتـاق خـنک شـود. بـا مـربی خـود بـرای انـدازهٔ نـمونه‌ای کـه ۲۵ تـا ۴۰ mL از $KMnO_4$ ۰٫۰۲ M را نیاز خواهـد داشت مشـورت کـنید. نـمونه‌ها را وزن کـنید و در بالنهای مخروطی ۵۰۰ میلی‌لیتری بریزید. به هر یک ۱۰ mL از HCl غلیظ و در حدود ۳ mL از $SnCl_2$ ۰٫۲۵ M اضافه کنید (یادداشت ۱). هر بالن را با یک شـیشه سـاعت کوچک یا درپوش، بپوشانید. بالنها را در هود تا نزدیکی نـقطه‌جوش، گـرما دهـید تـا نمونه‌ها تجزیه شوند و جامد حل‌نشده، اگر موجود باشد، کاملاً سفید است (یادداشت ۲). برای از بین‌بردن رنگ زردی که ممکن است در اثر گرمادادن محلولها ایجاد شود، ۱ تا ۲ mL دیگر از $SnCl_2$ بیفزایید. یک شاهد شامل ۱۰ mL از HCl و ۳ mL از $SnCl_2$ را به همان مدت، گرما دهید.

پس از اینکه کانه تجزیه شد، اضـافی Sn(II) را بـا افـزایش قـطره‌قطره $KMnO_4$ ۰٫۰۲ M تا هنگامی‌که محلولها به رنگ زرد کمرنگ درآیـند، حـذف کـنید. تـا حـدود ۱۵ mL رقیق کنید. محلول $KMnO_4$ کافی بیفزایید تا شاهد به رنگ صورتی کمرنگی درآید، سپس با یک قطره از محلول $SnCl_2$، بیرنگ کنید.

*نمونه‌ها و شاهد را در مراحل بعدی به طور مجزا مورد عمل قرار دهید تا اکسایش آهن (II) توسط هوا به حداقل برسد.*

## کاهش آهن

محلول نمونه را تا نزدیکی نقطه‌جوش گرما دهید و قطره‌قطره $SnCl_2$ ۰٫۲۵ M بیفزایید تا رنگ زرد ناپدید شود؛ سپس دو قطرهٔ دیگر اضافه کنید (یادداشت ۳). تا دمای اتاق خـنک کـنید و به‌سرعت ۱۰ mL از محلول $HgCl_2$، ۵٪ بیفزایید. مقدار کمی $Hg_2Cl_2$ سـفید ابـریشمی شکل باید رسوب دهد (یادداشت ۴). شاهد باید با محلول $HgCl_2$ مورد عمل قرار گیرد.

## تیتراسیون

بعد از افزایش $HgCl_2$، ۲ تا ۳ دقیقه منتظر بمانید. سپس ۲۵ mL از واکنشگر زیمرمان ـ راین‌هارت و ۳۰۰ mL آب بیفزایید. *بلافاصله* با $KMnO_4$ ۰٫۰۲M تا ظهور اولین رنگ صورتی که برای ۱۵ تا ۲۰ ثانیه پایدار بماند، تیتر کنید. هیچ‌وقت $KMnO_4$ را به‌سرعت اضافه نکنید. حجم تیترکننده را برای شاهد تصحیح کنید.

درصد $Fe_2O_3$ را در نمونه گزارش کنید.

## یادداشتها

۱ـ $SnCl_2$ تجزیه کانه را باکاهش اکسیدهای‌آهن (III) به آهن (II) تسریع می‌کند. عدم

وجود $SnCl_2$ کافی با ظهور کمپلکسهای زرد رنگ آهن (III) کلرید نشان داده می‌شود.

۲ـ در صورتی‌که ذرات سیاه رنگ پس از گرمادادن نمونه با اسید برای چند ساعت باقی بمانند، محلول را از درون کاغذ صافی بدون خاکستر، صاف کنید، باقیمانده را با ۵ تا ۱۰ mL از ۶ M HCl بشویید و محلول زیرصافی و محلولهای شستشو را نگه‌دارید. کاغذ و محتوای آن را در یک بوتهٔ پلاتینی کوچک مشتعل کنید. ۵ر۰ تا ۷ر۰ g از $Na_2CO_4$ را با باقیمانده مخلوط کنید و گرما دهید تا مادهٔ مذاب روشنی به دست آید. خنک کنید، ۵ mL آب بیفزایید و سپس با احتیاط چند میلی‌لیتر از ۶ M HCl اضافه کنید. بوته را گرم کنید تا مادهٔ مذاب حل شود و محتویات را با محلول زیرصافی اولیه مخلوط کنید. محلول را تا ۱۵ mL تبخیر کنید و تجزیه را ادامه دهید.

۳ـ محلول ممکن است کاملاً بیرنگ نشود، اما در عوض رنگ زرد مایل به سبز کمرنگی به خود گیرد. افزایش بیشتر $SnCl_2$ این رنگ را تغییر نخواهد داد. افزایش خیلی زیاد $SnCl_2$ را می‌توان به وسیله افزودن ۲ر۰ M $KMnO_4$ و تکرار کاهش، تصحیح کرد.

۴ـ عدم وجود رسوب نشان می‌دهد که $SnCl_2$ کافی به‌کار نرفته است و کاهش آهن (III) کامل نبوده است. یک باقیماندهٔ خاکستری نشان‌دهندهٔ وجود جیوهٔ عنصری است که با $KMnO_4$ واکنش می‌کند. در هر دو صورت نمونه باید دور ریخته شود.

۵ـ این دستورکارها را برای استانداردکردن محلول پرمنگنات در برابر استاندارد اولیهٔ آهن می‌توان به‌کار برد. طولهایی از سیمهای آهن الکترولیتی ۲ر۰ گرمی را (با دقت ۱ر۰ mg) در بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری وزن و در حدود ۱۰ mL از HCl غلیظ حل کنید. هر نمونه را تا حدود ۷۵ mL رقیق کنید. سپس هر یک را در مراحل کاهش و تیتراسیون به طور جداگانه به‌کار ببرید.

# ۲۹ و . تیتراسیونهای با ید

خواص اکسندگی ید، ترکیب و پایداری محلولهای تری‌یدید و کاربردهای این واکنشگر در تجزیه حجم‌سنجی در بخش ۱۷ ج ـ ۳ بحث شده است. نشاسته معمولاً به عنوان شناساگر برای تیتراسیونهای یدسنجی به‌کار می‌رود.

## ۲۹ و ـ ۱. تهیه واکنشگرها

**روش کار**

(الف) ید تقریباً ۵ر۰ $M$ در حدود ۴۰ g از KI را وزن کنید، داخل یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری بریزید. ۷ر۱۲ g از $I_2$ و ۱۰ mL آب بیفزایید. برای چند دقیقه هم بزنید

(یادداشت ۱). ۲۰ mL اضافی آب بریزید و مجدداً چند دقیقه هم بزنید. با دقت، تودهٔ مایع را به داخل بطری ذخیرهٔ حاوی ۱ L آب‌مقطر سرریز کنید. لازم است هیچ ید حل‌نشده‌ای در بشر باقی نماند (یادداشت ۲).

**یادداشتها**

۱- ید به‌کندی در محلول KI حل می‌شود. برای تسریع فرایند، هم‌زدن کامل لازم است.

۲- هر گونه $I_2$ جامدی که از روی بی‌توجهی وارد بطری ذخیره شود، باعث خواهد شد که غلظت محلول به‌تدریج زیاد شود. صاف‌کردن از درون یک بوته شیشه‌ای - متخلخل این منبع بالقوه اشکال را حذف می‌کند.

(ب) *شناساگر نشاسته.* (کافی برای حدود ۱۰۰ تیتراسیون.) ۱ g نشاستهٔ انحلالپذیر و ۱۵ mL آب را بمالید تا به شکل خمیری درآید. با آب در حال جوش تا حدود ۵۰۰ mL رقیق کنید و گرما دهید تا مخلوط زلال شود. خنک کنید؛ در یک بطری درپوش‌دار محکم نگهداری کنید. برای اکثر تیتراسیونها از ۳ تا ۵ mL شناساگر استفاده می‌شود. شناساگر به‌راحتی مورد حمله موجودات زندهٔ هوازی قرار می‌گیرد و باید هر چند روز یک‌بار، تازه تهیه شود.

## ۲۹ و - ۲. استانداردکردن محلولهای ید

**بحث**

آرسنیک (III) اکسید که مدتها یک استاندارد اولیه مطلوب برای محلولهای ید محسوب می‌شد، امروزه به‌ندرت مورد استفاده قرار می‌گیرد زیرا مقررات دولتی حتی استفادهٔ مقادیر کم ترکیبات حاوی آرسنیک را تحت نظارت قرار می‌دهد. باریم تیوسولفات یک آبه و سدیم تیوسولفات بی‌آب به عنوان استانداردهای دیگر پیشنهاد شده‌اند [۸]. شاید ساده‌ترین روش تعیین غلظت محلول ید، تیتراسیون نمونه‌ها با محلول سدیم تیوسولفاتی است که در برابر پتاسیم یدات خالص استاندارد شده است. دستورکارهای این روش در زیر می‌آید.

**تهیه واکنشگرها**

(الف) *سدیم تیوسولفات،* ۰٫۱ $M$. دستورکارهای بخش ۲۹ ز - ۱ و ۲۹ ز - ۲ را برای تهیه و استانداردکردن این محلول دنبال کنید.

(ب) *شناساگر نشاسته.* بخش ۲۹ و - ۱ (ب) را ببینید.

**روش کار**

۲۵٫۰۰ mL از محلول ید را به بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل و تا حدود ۵۰ mL رقیق کنید. هر حجم *را طی مراحل* بعدی به *طور مجزا* مورد *عمل قرار* دهید. تقریباً ۱ mL از ۳M $H_2SO_4$ بیفزایید و بلافاصله با سدیم‌تیوسولفات استاندارد تا ظهور رنگ زردکهربایی تیتر کنید. در حدود ۵ mL شناساگر نشاسته بیفزایید و تیتراسیون را کامل کنید؛ تغییر رنگ از آبی به بیرنگ را به عنوان نقطه پایانی در نظر بگیرید (یادداشت).

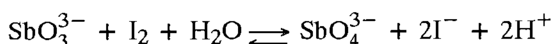
**یادداشت**

رنگ آبی‌کمپلکس نشاسته / ید ممکن است پس از اینکه تیتراسیون کامل شد، به دلیل اکسایش یون یدید در هوا، مجدداً ظاهر شود.

## ۲۹ و ـ ۳ تعیین آنتیموان در استیبنیت

**بحث**

تجزیهٔ استیبنیت، کانهٔ معمول آنتیموان، یک کاربرد نوعی یدسنجی است و براساس اکسایش Sb(III) به Sb(V) قرار دارد:



$$SbO_3^{3-} + I_2 + H_2O \rightleftharpoons SbO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+$$

موقعیت این تعادل، قویاً به غلظت یون هیدروژن وابسته است. به منظور راندن واکنش به راست، روش متداول این است که تیتراسیون را در حضور مقدار اضافی سدیم هیدروژن کربنات انجام می‌دهند که یونهای هیدروژن را به محض تولیدشدن، مصرف می‌کند.

استیبنیت، کانهٔ آنتیموان سولفید حاوی سیلیس و آلاینده‌های دیگر است. در صورتی‌که ماده عاری از آهن و آرسنیک باشد، تجزیهٔ استیبنیت برای تعیین محتوای آنتیموان آن ساده و سرراست است. نمونه‌ها در هیدروکلریک اسید داغ حل می‌شوند تا سولفید به صورت هیدروژن سولفید گازی خارج شود. لازم است دقت شود تا از اتلاف آنتیموان (III) کلرید فرار طی این مرحله جلوگیری به عمل آید. افزایش پتاسیم کلرید، با تشکیل کمپلکسهای کلروی نافرّار مانند $SbCl_4^-$ و $SbCl_6^{3-}$ به واکنش کمک می‌کند.

نمکهای بازی کم محلول آنتیموان نظیر SbOCl اغلب هنگامی تشکیل می‌شوند که هیدروکلریک اسید اضافی خنثی شود؛ این نمکها با ید واکنش کامل نمی‌دهند و موجب نتایج پایینی می‌شوند. این مشکل با افزایش تارتریک اسید که کمپلکس انحلالپذیر ($SbOC_4H_4O_6^-$) را تشکیل می‌دهد و آنتیموان در آن به‌سرعت به وسیلهٔ واکنشگر اکسید می‌شود، برطرف می‌گردد.

**روش کار**

مجهول را برای ۱ ساعت در $110\,^{\circ}C$ خشک کنید و بگذارید در خشکانه‌ای خنک شود. نمونه‌های مجزا را وزن کنید و در بالنهای مخروطی ۵۰۰ میلی‌لیتری بریزید (یادداشت ۱). در حدود ۳ر۰ g از KCl و ۱۰ mL از HCl غلیظ به هر بالن بیفزایید. مخلوط را تا دقیقاً زیر نقطه‌جوش گرما دهید (*از هود استفاده کنید*) تا تنها باقیماندهٔ سفید یا کمی خاکستری $SiO_2$ برجای بماند.

۳ g از تارتریک اسید به هر نمونه اضافه کنید و به مدت ۱۰ تا ۱۵ دقیقه دیگر گرما دهید. سپس ضمن تکان‌دادن خوب، از پی‌پت یا بورت، آب اضافه کنید (یادداشت ۲) تا حجم به حدود ۱۰۰ mL برسد. درصورتی‌که $Sb_2S_3$ قرمزرنگ تشکیل شد، عمل رقیق‌کردن را متوقف کنید و باز هم گرما دهید تا $H_2S$ خارج شود؛ در صورت لزوم HCl بیشتری بیفزایید.

۳ قطره فنول‌فتالئین بیفزایید و با ۶ M NaOH تا ظهور اولین رنگ صورتی ثابت شناساگر، خنثی کنید. با افزایش قطره‌قطره ۶ M HCl، محلول را بیرنگ کنید و سپس ۱ mL اضافی بیفزایید. ۴ تا ۵ g از $NaHCO_3$ بیفزایید، دقت کنید تا از اتلاف محلول در اثر پاشیده‌شدن طی افزایش، جلوگیری شود. ۵ mL شناساگر نشاسته بیفزایید، داخل بالن را آبکشی کنید و با ۰۵ر۰ M $I_2$ استاندارد تا ظهور اولین رنگ آبی که برای ۳۰ ثانیه ثابت بماند، تیتر کنید.

درصد $Sb_2S_3$ را در مجهول گزارش کنید.

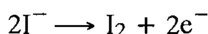
**یادداشتها**

۱ـ محتوای نمونه‌ها باید بین ۵ر۱ و ۲ میلی‌مول آنتیموان باشد؛ با مربی خود برای اندازهٔ نمونهٔ مناسب مشورت کنید. دقت وزن‌کردن در حد میلی‌گرم برای نمونه‌های بیشتر از ۱ g کافی است.

۲ـ افزایش آرام آب همراه با هم‌زدن کافی برای جلوگیری از تشکیل SbOCl الزامی است.

## ۲۹ ز . تیتراسیونهای با سدیم تیوسولفات

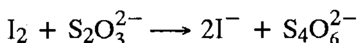
روشهای بسیاری براساس خواص کاهندگی یون یدید قرار دارند:



$$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

ید که محصول واکنش است، معمولاً با محلول سدیم تیوسولفات استاندارد تیتر می‌شود؛

نشاسته به عنوان شناساگر به‌کار می‌رود:



$$I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

بحث مربوط به روشهای تیوسولفات در بخش ۱۷ ب ـ ۲ آمده است.

## ۲۹ ز ـ ۱. تهیه سدیم تیوسولفات M ۰٫۱

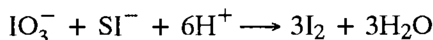
**روش کار**

در حدود L ۱ آب را برای ۱۰ تا ۱۵ دقیقه بجوشانید. بگذارید آب تا دمای اتاق خنک شود، سپس حدود g ۲۵ از $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ و g ۰٫۱ از $Na_2CO_3$ بیفزایید. محلول را هم بزنید تا جامد حل شود. محلول را به درون یک بطری شیشه‌ای یا پلاستیکی تمیز انتقال دهید و در مکان تاریکی نگهداری کنید.

## ۲۹ ز ـ ۲. استانداردکردن سدیم تیوسولفات در برابر پتاسیم یدات

**بحث**

محلولهای سدیم تیوسولفات به‌راحتی با تیتراسیون ید حاصل از افزایش مقدار اندازه‌گیری‌نشده‌ای از پتاسیم یدید به حجم معلومی از یک محلول پتاسیم یدات استاندارد اسیدی‌شده، استاندارد می‌شوند. واکنش چنین است



$$IO_3^- + SI^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + 3H_2O$$

توجه داشته باشید که هر مول یدات موجب تولید سه مول ید می‌شود. روش کاری که در زیر می‌آید، براساس این واکنش قرار دارد.

**تهیه محلولها**

(الف) *پتاسیم یدات،* $M$ ۰٫۰۱۰۰. g ۱٫۲ از $KIO_3$ با خلوص استاندارد اولیه را برای حداقل ۱ ساعت در $110\,^\circ C$ خشک و در خشکانه‌ای خنک کنید. حدود g ۱٫۱ از آن را (با دقت mg ۰٫۱) وزن کنید و در بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری بریزید؛ برای اطمینان از انتقال کمّی جامد، از یک قیف گرد استفاده کنید. قیف را خوب آبکشی کنید، $KIO_3$ را در حدود mL ۲۰۰ از آب‌مقطر حل، تا خط نشانه رقیق و کاملاً مخلوط کنید.

(ب) *شناساگر نشاسته.* روش کار (ب) بخش ۲۹ هـ ـ ۱ را ببینید.

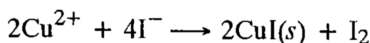
**روش کار**
حجمهای ۵۰٫۰۰ میلی‌لیتری از محلول یدات استاندارد را با پی‌پت داخل بالنهای مخروطی ۲۵۰ mL بریزید. *از این مرحله، هر نمونه را به طور مجزا مورد عمل قرار دهید تا خطای ناشی از اکسایش یون یدید توسط هوا به حداقل برسد،* ۲ g از KI عاری از یدات بیفزایید و بالن را تکان دهید تا انحلال تسریع شود. ۲ mL از ۶ M HCl اضافه کنید و بلافاصله با تیوسولفات تیتر کنید تا محلول به‌رنگ زرد کمرنگ در آید. ۵ mL شناساگر نشاسته بیفزایید و با هم‌زدن یکنواخت تا ناپدیدشدن رنگ آبی تیتر کنید. مولاریتهٔ محلول ید را محاسبه کنید.

## ۲۹ ز ـ ۳. استانداردکردن سدیم تیوسولفات در برابر مس

**بحث**

محلولهای تیوسولفات را می‌توان در برابر سیم یا ورق مسی خالص نیز استاندارد کرد. هنگامی‌که تعیین مس یک محلول مورد نظر است، این روش برتری دارد، زیرا خطاهای سیستماتیک در این روش گرایش دارند یکدیگر را حذف کنند.

مس (II) به طور کمی توسط یون یدید به مس (I) کاهیده می‌شود.



$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI(s) + I_2$$

اهمیت تشکیل CuI در راندن این واکنش به سمت کامل‌شدن را می‌توان از بررسی پتانسیلهای الکترودی استاندارد زیر دریافت:



$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \qquad E^\circ = ۰٫۱۵\ V$$

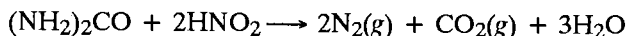


$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E^\circ = ۰٫۵۴\ V$$



$$Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI(s) \qquad E^\circ = ۰٫۸۶\ V$$

دو پتانسیل اول می‌رساند که یدید تمایلی به کاهش مس (II) ندارد؛ با وجود این، تشکیل CuI، کاهش را به پیش می‌راند. محلول باید شامل حداقل ۴٪ یدید اضافی باشد تا واکنش را به سمت کامل‌شدن براند. علاوه براین، pH باید کمتر از ۴ باشد تا از تشکیل گونهٔ مس بازی که به‌کندی و به طور ناقص با یون یدید واکنش می‌دهد، جلوگیری شود. به هر حال، به دلیل تمایل یون یدید به اکسایش توسط هوا که به وسیلهٔ نمکهای مس کاتالیز می‌شود، مقدار اسید کل محلول نباید بیشتر از ۰٫۳ M باشد. اکسیدهای نیتروژنی نیز اکسایش یون یدید به وسیله هوا را کاتالیز می‌کنند. منبع معمولی این اکسیدها نیتریک اسید است که عموماً برای انحلال مس فلزی و دیگر جامدات محتوی مس به‌کار می‌رود. اوره برای حذف اکسیدهای نیتروژن از محلول به‌کار برده می‌شود:



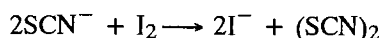
$$(NH_2)_2CO + 2HNO_2 \longrightarrow 2N_2(g) + CO_2(g) + 3H_2O$$

تیتراسیون ید با تیوسولفات، به دلیل جذب سطحی مقادیر کوچک ولی قابل اندازه‌گیری ید روی CuI جامد، تمایل دارد نتایج کمی پایین به‌دست دهد. حتی هنگامی که تیوسولفات اضافی موجود است، ید جذب سطحی‌شده تنها به‌کندی آزاد می‌شود و نقاط پایانی گذرا و زودرسی حاصل می‌گردد. این مشکل تا حد زیادی با افزایش یون تیوسیانات برطرف می‌شود. مس (I) تیوسیانات کم محلول جایگزین قسمتی از مس یدید موجود در سطح جامد می‌شود.



$$CuI(s) + SCN^- \longrightarrow CuSCN(s) + I^-$$

همزمان با انجام این واکنش، ید جذب سطحی‌شده آزاد می‌گردد که بنابراین برای تیتراسیون قابل دسترسی می‌شود. افزایش تیوسیانات باید تا هنگامی‌که اکثر ید تیتر شود به تأخیر افتد تا حتی‌الامکان از مزاحمت ناشی از واکنش کند بین دو گونه جلوگیری شود.



$$2SCN^- + I_2 \longrightarrow 2I^- + (SCN)_2$$

### تهیهٔ محلولها

(الف) *اوره، ٪۵ (w/v)*. حدود 5 g از اوره را در مقدار کافی آب حل کنید تا ۱۰۰ mL محلول به دست آید. برای هر تیتراسیون تقریباً ۱۰ mL مورد نیاز خواهد بود.

(ب) *شناساگر نشاسته*. روش کار (ب) بخش ۲۹ و ـ ۱ را ببینید.

### روش کار

برای بریدن سیم یا ورقه مسی به قطعات ۲۰ر۰ تا ۲۵ر۰ گرمی از قیچی استفاده کنید. با کاغذ صافی، گرد و غبار و چربی را از روی فلز بزدایید؛ آن را در آون خشک نکنید. قطعات مس باید با نوارهای کاغذی، دستکش کتانی یا موچینها جابه‌جا شوند تا از آلودگی آنها در اثر تماس با پوست جلوگیری شود.

یک شیشه ساعت وزن‌شده یا بطری وزن‌شده‌ای را برای به دست آوردن جرم نمونه‌های مس جداگانه (با دقت ۱ر۰ mg) به روش تفاضلی مورد استفاده قرار دهید. هر نمونه را به یک بالن مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. ۵ mL از ۶ M $HNO_3$ بیفزایید، با یک شیشه ساعت کوچک بپوشانید و به‌آرامی گرم کنید (*از هود استفاده کنید*) تا فلز حل شود. با حدود ۲۵ mL آب‌مقطر رقیق کنید، ۱۰ mL از اوره ٪۵ (w/v) بیفزایید و تا خروج اکسیدهای نیتروژن کمی بجوشانید. شیشه ساعت را آبکشی کنید و محلولهای آبکشی را در بالن جمع‌آوری و خنک کنید.

قطره‌قطره $NH_3$ غلیظ بیفزایید و کاملاً مخلوط کنید تا رنگ آبی تند $Cu(NH_3)_4^{2+}$ ایجاد شود؛ بوی ضعیف آمونیاک باید از محلول استشمام شود (یادداشت). افزایش قطره‌قطره ۳M $H_2SO_4$ را تا بیرنگ‌شدن رنگ کمپلکس انجام دهید و سپس ۲٫۰ mL از $H_3PO_4$، ۸۵٪ بیفزایید تا دمای اتاق خنک کنید.

*از این مرحله، هر نمونه را به طور مجزا مورد عمل قرار دهید تا اکسایش یون یدید توسط هوا به حداقل برسد.* ۴٫۰ g از KI به نمونه بیفزایید و بلافاصله با $Na_2S_2O_3$ تیتر کنید تا محلول به رنگ زرد کمرنگ درآید. ۵ mL شناساگر نشاسته اضافه کنید و تیتراسیون را تا زمانی‌که رنگ‌آبی ناپدید شود، ادامه دهید. ۲ g از KSCN بیفزایید، برای ۳۰ ثانیه شدیداً بچرخانید، تیتراسیون را کامل کنید، از ناپدیدشدن رنگ آبی $I_2$ / نشاسته به عنوان نقطه پایانی استفاده کنید.

مولاریته محلول $Na_2S_2O_3$ را محاسبه کنید.

**یادداشت**

بخارات را مستقیماً از بالن استشمام نکنید؛ در عوض، از حرکت موجب دست برای راندن آنها به سمت بینی خود استفاده کنید.

## ۲۹ ز ـ ۴. تعیین مس در برنج

**بحث**

دستور کار استانداردکردن تشریح‌شده در بخش ۲۹ ز ـ ۳ را می‌توان به‌راحتی برای تعیین مس در برنج، آلیاژی که شامل مقادیر قابل توجهی قلع، سرب و روی (و شاید مقادیر کمی از نیکل و آهن) است، به‌کار برد. روش نسبتاً ساده و قابل کاربرد برای برنجهای حاوی کمتر از ۲٪ آهن است. نمونه توزین‌شده تحت تأثیر نیتریک اسید قرار می‌گیرد که موجب می‌شود قلع به صورت اکسید آبدار با ترکیب نامعلوم رسوب کند. تبخیر با سولفوریک اسید تا ظهور گوگرد تریوکسید، نیترات اضافی را خارج می‌کند، ترکیب قلع را مجدداً حل می‌نماید و احتمالاً موجب تشکیل سرب سولفات می‌شود. pH با افزایش آمونیاک تنظیم می‌گردد و به دنبال آن، اسیدی‌کردن با مقدار معینی فسفریک‌اسید انجام می‌شود. مقدار اضافی پتاسیم یدید اضافه و ید آزادشده با تیوسولفات استاندارد تیتر می‌شود. برای بحث بیشتر، بخش ۲۹ ز ـ ۳ را ببینید.

**روش کار**

طبق دستور، با یک حلال آلی چربیها را از فلز بزدایید، در آون کمی گرما دهید تا حلال خارج شود. نمونه‌های ۰٫۳ گرمی (با دقت ۰٫۱ mg) را وزن کنید، داخل بالنهای

مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید و به هر یک ۵ mL از 6 M $HNO_3$ بیفزایید، گرم کنید (**از هود استفاده کنید**) تا انحلال کامل شود. ۱۰ mL از $H_2SO_4$ غلیظ اضافه و تبخیر کنید (**زیرهود**) تا دود سفید فراوان $SO_3$ خارج شود. بگذارید مخلوط خنک شود. با احتیاط ۳۰ mL آب‌مقطر بیفزایید، برای ۱ تا ۲ دقیقه بجوشانید و مجدداً خنک کنید.

دستورات بندهای سوم و چهارم *روش کار* بخش ۲۹ ز-۳ را دنبال کنید.

درصد Cu را در نمونه گزارش کنید.

## ۲۹ ح . تیتراسیونهای با پتاسیم برمات

کاربرد محلولهای برمات استاندارد برای تعیین گروههای عاملی آلی در بخش ۱۷ ج-۴ توضیح داده شده است. دستورکارهایی برای تعیین اسکوربیک اسید در قرصهای ویتامین C در زیر آمده است.

### ۲۹ ح-۱. تهیه محلولها

**روش کار**

(الف) *پتاسیم برمات*، $0.015M$. حدود ۱٫۵ g پتاسیم برومات با خلوص واکنشگری را به یک بطری توزین منتقل، برای حداقل ۱ ساعت در ۱۱۰ °C خشک و در خشکانه‌ای خنک کنید. حدود ۱٫۳ g (با دقت ۰٫۱ mg) را وزن کنید و در بالن حجم‌سنجی ۵۰۰ میلی‌لیتری بریزید؛ برای اطمینان از انتقال کمّی جامد، از قیف گرد استفاده کنید. قیف را خوب آبکشی و $KBrO_3$ را در حدود ۲۰۰ mL آب‌مقطر حل کنید. تا نشانه رقیق و کاملاً مخلوط کنید.

*در صورتی‌که پتاسیم برمات جامد با مواد آلی مرطوب (مانند دستمال‌کاغذی در ظرف فاضلاب) تماس پیدا کند، می‌تواند موجب حریق شود.*

(ب) *سدیم تیوسولفات*، $0.05M$. دستورکارهای بخش ۲۹ ز-۱ را دنبال کنید؛ حدود ۱۲٫۵ g از $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ در یک لیتر محلول به‌کار ببرید.

(ج) *شناساگر نشاسته*. روش کار (ب) بخش ۲۹ و-۱ را ببینید.

### ۲۹ ح-۲. استانداردکردن سدیم تیوسولفات در برابر پتاسیم برمات

**بحث**

ید با واکنش بین حجم معینی از پتاسیم برمات استاندارد و مقدار اضافی نامعلومی از پتاسیم یدید تولید می‌شود:

$$BrO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$

ید تولیدشده با محلول سدیم تیوسولفات تیتر می‌شود.

**روش کار**

حجمهای ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از محلول $KBrO_3$ را با پی‌پت درون بالنهای مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید و جدار داخلی آنها را با آب‌مقطر آبکشی کنید. *از این مرحله به بعد، هر نمونه را به طور مجزا مورد عمل قرار دهید.* ۲ تا ۳ g از KI و حدود ۵ mL از ۳ M $H_2SO_4$ بیفزایید. بلافاصله با $Na_2S_2O_3$ تیتر کنید تا محلول به رنگ زرد کمرنگ درآید. ۵ mL شناساگر نشاسته اضافه و تیتر کنید تا رنگ آبی ناپدید شود.

غلظت محلول تیوسولفات را محاسبه کنید.

## ۲۹ ج ـ ۳. تعیین اسکوربیک اسید در قرصهای ویتامین C توسط تیتراسیون با پتاسیم برمات

**بحث**

اسکوربیک اسید، $C_6H_8O_6$، به طور کامل توسط برم به دی‌هیدرواسکوربیک اسید اکسید می‌شود:

$$\text{Ascorbic acid (O=C–O–C(OH)=C(OH)–, ring; –CH(OH)–CH(OH)–H side chain)} + Br_2 \longrightarrow \text{Dehydroascorbic acid (O=C–O–C(=O)–C(=O)–, ring; –CH(OH)–CH(OH)–H side chain)} + 2H^+ + 2Br^-$$

مقدار اضافی نامعلومی از پتاسیم برمید به محلول اسیدی نمونه اضافه می‌شود. محلول با پتاسیم برمات استاندارد تا اولین ظهور دائم برم اضافی تیتر می‌شود؛ سپس این مقدار اضافی به طریقهٔ یدسنجی با سدیم تیوسولفات استاندارد، تعیین می‌شود. برای جلوگیری از اکسایش اسکوربیک اسید توسط هوا، کل تیتراسیون باید بی‌درنگ انجام شود.

**روش کار**

۳ تا ۵ قرص ویتامین C را (با دقت میلی‌گرم) وزن کنید (یادداشت ۱). آنها را در یک هاون کاملاً به گرد تبدیل کنید و گرد را به بطری توزین خشک انتقال دهید. نمونه‌های ۰٫۴۰ تا ۰٫۵۰ گرمی مجزا را وزن کنید (با دقت ۰٫۱ mg)، درون بالنهای مخروطی ۲۵۰

میلی‌لیتری خشک بریزید. *از این مرحله به بعد، هر نمونه را به طور مجزا مورد عمل قرار دهید.* نمونه را در ۵۰ mL از ۱٫۵ M $H_2SO_4$ حل کنید (یادداشت ۲)؛ سپس حدود ۵ g از KBr بیفزایید. بلافاصله با $KBrO_3$ استاندارد تا ظهور اولین رنگ زرد ضعیف مربوط به $Br_2$ اضافی، تیتر کنید. حجم $KBrO_3$ مصرف‌شده را یادداشت کنید. ۳ g از KI و ۵ mL شناساگر نشاسته بیفزایید، با ۰٫۰۵ m $Na_2S_2O_3$ استاندارد تیتراسیون معکوس کنید (یادداشت ۳).

جرم میانگین (برحسب میلی‌گرم) اسکوربیک اسید (۱۷۶٫۱۳ g/mol) در هر قرص را محاسبه کنید.

**یادداشتها**

۱ـ این روش برای قرصهای ویتامین C جویدنی اعمال‌پذیر نیست.

۲ـ در اکثر قرصهای ویتامین C، چسب طی تجزیه به حالت تعلیق باقی می‌ماند. در صورتی‌که چسب نشاسته باشد، رنگ مشخصهٔ کمپلکس ید، در اثر افزایش KI ظاهر می‌شود.

۳ـ حجم تیوسولفات مورد نیاز برای تیتراسیون معکوس به‌ندرت بیش از چند میلی‌لیتر است.

## ۲۹ ط . روشهای پتانسیل‌سنجی

اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی، روشی بسیار گزینشی برای تعیین کمّی کاتیونها و آنیونهای زیادی در اختیار قرار می‌دهند. بحث مربوط به اصول و کاربرد اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی در فصل ۱۸ بررسی شده است. دستورکارهای مفصلی دربارهٔ استفاده از اندازه‌گیریهای پتانسیل‌سنجی برای تعیین نقاط پایانی در تیتراسیونهای حجم‌سنجی در این بخش داده می‌شود. مضافاً، روشی برای اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی مستقیم یون فلوئورید در آب آشامیدنی و خمیر دندان شرح داده می‌شود.

### ۲۹ ط ـ ۱. دستورکارهای کلی برای انجام تیتراسیون پتانسیل‌سنجی

روش کاری که در زیر می‌آید برای روشهای تیترسنجی توصیف‌شده در این بخش، اعمال‌پذیر است. با انتخاب مناسب الکترود شناساگر، این روش را می‌توان برای اکثر روشهای حجم‌سنجی داده شده در بخشهای ۲۹ ب تا ۲۹ ح نیز به‌کار برد.

۱ـ نمونه را در ۵۰ تا ۲۵۰ mL آب حل کنید. یک جفت الکترود مناسب را با آب یون زدوده آبکشی کنید و آنها را در محلول نمونه فرو ببرید. همزن مغناطیسی (یا مکانیکی) به‌کار برید.

بورت را طوری قرار دهید که واکنشگر بدون پرتاب‌شدن به خارج، بتواند به محلول اضافه شود.
۲ـ الکترودها را به سنجه متصل کنید، هم‌زدن محلول را آغاز و حجم اولیه بورت و پتانسیل اولیه (یا pH) را یادداشت کنید.

۳ـ قرائت سنجه و حجم بورت را پس از هر بار افزایش تیترکننده ثبت کنید. ابتدا حجمهای نسبتاً زیادی (حدود ۵ mL) بیفزایید. از افزایش بعدی خودداری کنید تا اینکه عقربهٔ سنجه حداقل برای ۳۰ ثانیه در گسترهٔ ۱ تا ۲ mV (یا ۰٫۰۵ واحد pH) ثابت باقی بماند (یادداشت). حجم واکنشگری را که باید اضافه شود توسط تخمین مقدار $\Delta E/\Delta V$ پس از هر افزایش، مشخص کنید. در اطراف نقطه هم‌ارزی، واکنشگر را در حجمهای ۰٫۱ میلی‌لیتری بیفزایید. تیتراسیون را تا ۲ تا ۳ mL پس از نقطه هم‌ارزی ادامه دهید. با کاهش مجدد $\Delta E/\Delta V$ حجمهای افزوده‌شده را زیادتر کنید.

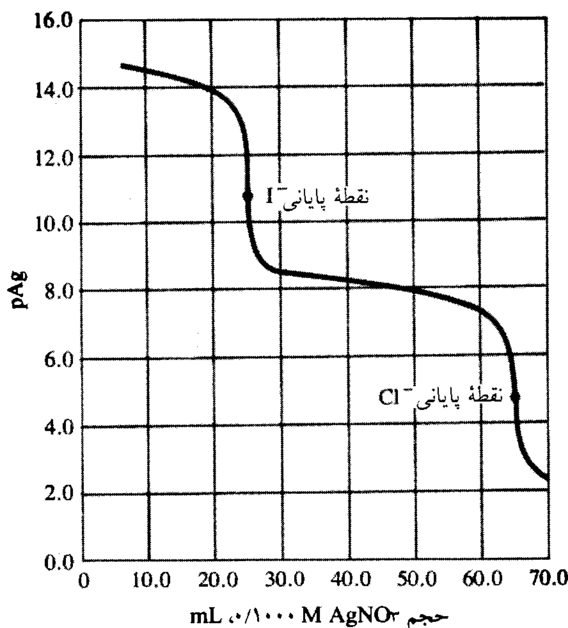
**یادداشت.** بعضی اوقات موتورهای همزن باعث خطای قرائت سنجه می‌شوند. ممکن است لازم باشد هنگام قرائت عقربهٔ سنجه، موتور را خاموش کنید.

## ۲۹ ط ـ ۲. تیتراسیون پتانسیل‌سنجی کلرید و یدید در یک مخلوط

### بحث

منحنی تیتراسیون نقره‌سنجی برای مخلوط یونهای یدید و کلرید در شکل ۲۹ـ۲ نشان داده شده است. افزایش اولیه نقره نیترات فقط موجب تشکیل نقره یدید می‌شود، زیرا انحلالپذیری این نمک تنها حدود $5 \times 10^{-7}$ برابر انحلالپذیری نقره‌کلرید است. می‌توان نشان داد که این تفاوت انحلالپذیری به‌حدی بزرگ است که تشکیل نقره‌کلرید تا هنگامی‌که تمام یدید بجز $7 \times 10^{-5}\%$ آن رسوب کند، به تأخیر می‌افتد. بنابراین، پیش از نقطه هم‌ارزی، لزوماً این منحنی با منحنی مربوط به یدید تنها یکسان است. درست بعد از نقطه هم‌ارزی یدید، غلظت یون نقره توسط غلظت یون کلرید در محلول تعیین و منحنی تیتراسیون لزوماً با منحنی یون کلرید تنها یکسان می‌شود.

منحنیهای نشان داده شده در شکل ۲۹ـ۲ را می‌توان به طریق تجربی با اندازه‌گیری پتانسیل یک الکترود نقرهٔ فرو برده شده در محلول آنالیت به دست آورد. بنابراین، مخلوط یدید / کلرید را می‌توان برای تعیین هر یک از اجزای سازندهٔ آن، تجزیه کرد. اما این فن را نمی‌توان برای تجزیهٔ مخلوطهای برمید / یدید یا کلرید / برمید به‌کار برد، زیرا تفاوت انحلالپذیری بین نمکهای نقرهٔ آنها به اندازهٔ کافی بزرگ نیست. بنابراین، قبل از اینکه نمک کم محلولتر به طور کامل رسوب کند، نمک انحلالپذیرتر به مقدار قابل توجهی شروع به تشکیل می‌کند. الکترود شناساگر نقره می‌تواند قطعه‌ای از سیمهای تجارتی یا به سادگی یک سیم صیقل داده شده باشد. الکترود کالومل را می‌توان به عنوان مرجع به‌کار برد، گرچه نفوذ یون کلرید از پل‌نمکی ممکن است




**شکل ۲۹-۲.** منحنی تیتراسیون برای ۵۰٫۰۰ mL از محلولی که نسبت به $I^-$، ۰٫۰۵۰۰ M و نسبت به $Cl^-$، ۰٫۰۸۰۰ M است.

موجب شود که نتایج تیتراسیون تا اندازه‌ای بالا باشد. این منبع خطا را می‌توان با قراردادن الکترود کالومل در یک محلول پتاسیم نیترات که با پل‌نمکی $KNO_3$ با محلول آنالیت در تماس است، حذف کرد. یا اینکه، محلول آنالیت را می‌توان با چند قطره نیتریک اسید، اسیدی کرد، سپس می‌توان یک الکترود شیشه‌ای را به عنوان الکترود مرجع به‌کار گرفت، زیرا pH محلول و بنابراین پتانسیل آن اساساً طی تیتراسیون، ثابت باقی خواهد ماند.

تیتراسیون مخلوطهای $I^- / Cl^-$ نشان می‌دهد که چگونه یک تیتراسیون پتانسیل‌سنجی می‌تواند نقاط پایانی چندگانه داشته باشد. پتانسیل الکترود نقره با pAg متناسب است. بنابراین، رسم $E_{Ag}$ در برابر حجم تیترکننده، یک منحنی تجربی به دست می‌دهد که شکل آن با منحنی نشان داده شده در شکل ۲۹-۲ یکسان است (البته، واحد عرضها متفاوت خواهد بود).

در تیتراسیون مخلوط $I^- / Cl^-$، حجم نقره‌نیترات لازم برای رسیدن به نقطه پایانی $I^-$ معمولاً تا حدی بیشتر از حجم نظری است. این اثر ناشی از همرسوبی AgCl انحلالپذیرتر طی تشکیل AgI کم انحلالپذیرتر است. بنابراین، در قسمت اول تیتراسیون مقدار اضافی واکنشگر مصرف می‌شود. حجم کل به مقدار صحیح نزدیک است.

علی‌رغم این خطای همرسوبی، روش پتانسیل‌سنجی برای تجزیه مخلوط هالیدها مفید

است. با مقادیر تقریباً یکسان یدید و کلرید، خطای نسبی را می‌توان در حدود ۲٪ نسبی نگه‌داشت.

### تهیهٔ واکنشگرها

(الف) *نقره‌نیترات*، ۰٫۰۵$M$. دستور کارهای بخش ۲۹ ج - ۱ را دنبال کنید.

(ب) *پل‌نمکی پتاسیم‌نیترات*. یک لوله شیشه‌ای ۸ mm را به شکل U خم کنید، به طوری‌که بازوهای آن به اندازه کافی بلند باشند تا تقریباً به ته دو بشر ۱۰۰ mL برسند. ۵۰ mL آب را تا نقطه‌جوش گرما دهید و ۱٫۸ g آگار گرد را در آن هم بزنید؛ گرمادادن را ادامه دهید تا تعلیق یکنواختی تشکیل شود. ۱۲ g از $KNO_3$ را در تعلیق داغ حل کنید. بگذارید مخلوط تا حدی خنک شود. لوله U شکل را با سرهای باز به سمت بالا به گیره ببندید، و با استفاده از قطره‌چکان با تعلیق آگار گرم پر کنید. لوله را زیر شیر آب سرد خنک کنید. تا ژل تشکیل شود. هنگامی‌که از پل استفاده نمی‌شود، دو انتهای آن را ۲٫۵ M $KNO_3$ فرو ببرید.

### روش کار

مجهول را در یک بالن حجم سنجی ۲۵۰ میلی‌لیتری تمیز تحویل بگیرید، تا نشانه با آب رقیق و خوب مخلوط کنید.

۵۰٫۰۰ ml از نمونه را به یک بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری تمیز انتقال دهید و یک یا دو قطره $HNO_3$ غلیظ بیفزایید. حدود ۲۵ mL از ۲٫۵ M $KNO_3$ به درون دومین بشر ۱۰۰ میلی‌لیتری بریزید و بین دو محلول با پل‌نمکی آگار تماس برقرار کنید. یک الکترود نقره را در محلول آنالیت و یک الکترود مرجع کالومل را در بشر دوم فرو برید. با $AgNO_3$ مطابق توضیحات بخش ۲۹ ط -۱، تیتر کنید. در اطراف دو نقطه پایانی از افزایشهای کوچک تیترکننده استفاده کنید.

داده‌ها را رسم کنید و نقاط پایانی را برای دو یون آنالیت مشخص سازید. منحنی تیتراسیون نظری را با فرض اینکه غلظتهای اندازه‌گیری‌شدهٔ دو جزء سازنده صحیح‌اند، رسم کنید.

تعداد میلی‌گرمهای $I^-$ و $Cl^-$ در نمونه یا هر کمیت دیگری راکه خواسته شده است، گزارش دهید.

## ۲۹ ط - ۳. تعیین پتانسیل سنجی گونه‌های حل‌شده در یک مخلوط کربنات

### بحث

سیستم الکترود کالومل / شیشه را می‌توان برای تشخیص نقاط پایانی در تیتراسیونهای

خنثی‌سازی و برای تخمین ثابتهای تفکیک مورد استفاده قرار داد. به عنوان یک مرحلهٔ مقدماتی تیتراسیون، سیستم الکترود در برابر یک یا چند بافر با pH معلوم، استاندارد می‌شود.

مجهول به عنوان یک محلول آبی تهیه‌شده از یک یا شاید دو عضو مجاور سریهای زیر در اختیار قرار می‌گیرد: $NaHCO_3$، $Na_2CO_3$، NaOH (بخش ۱۲ ب ـ۲ را ببینید). هدف آن است که تعیین کنیم کدامیک از این اجزاء برای تهیه مجهول به کار رفته است و همچنین درصد وزنی هر یک از مواد حل‌شده چقدر است.

اکثر مجهولها به تیتراسیون با اسید استاندارد یا باز استاندارد نیاز دارند. تعداد کمی ممکن است به تیتراسیونهای جداگانه، یکی با اسید و یکی با باز احتیاج داشته باشند. pH اولیه مجهول، معلوماتی در رابطه با تیترکننده(های) مناسب در اختیار می‌گذارند؛ مطالعه شکل ۱۲ـ۳ و جدول ۱۲ـ۲ ممکن است در تفسیر داده‌ها مفید باشد.

**تهیه محلولها**

*M HCl* ۱ر۰ و / یا *M NaOH* ۱ر۰ *استاندارد*. دستورکارهای بخشهای ۲۹ ب ـ۳ تا ۲۹ ب ـ ۷ را دنبال کنید.

**روش کار**

مجهول را در یک بالن حجم‌سنجی ۲۵۰ میلی‌لیتری تمیز تحویل بگیرید. تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. مقدار کمی از مجهول رقیق‌شده را به یک بشر انتقال دهید و pH آن‌را تعیین کنید. یک حجم ۰۰ر۵۰ میلی‌لیتری را با اسید استاندارد یا باز استاندارد (یا شاید هر دو) تیتر کنید. از منحنیهای تیتراسیون حاصل برای انتخاب شناساگر(های) مناسب برای آشکارسازی نقطه پایانی استفاده کنید و با این شناساگرها، تیتراسیونها را دوبار انجام دهید.

گونه‌های حل‌شده در مجهول را شناسایی و درصد وزنی ـ حجمی هر یک را گزارش کنید. ثابت تفکیک تقریبی راکه می‌توان برای هر گونهٔ محتوی کربنات به دست آورد، از داده‌های تیتراسیون محاسبه کنید. قدرت یونی محلول را تخمین بزنید و ثابت محاسبه‌شده را تصحیح کنید تا ثابت تفکیک ترمودینامیکی تقریبی حاصل شود.

## ۲۹ ط ـ ۴. تعیین پتانسیل‌سنجی مستقیم یون فلوئورید

**بحث**

الکترود فلوئورید حالت جامد (بخش ۱۸ د ـ ۶) در تعیین فلوئورید مواد گوناگون کاربرد گسترده‌ای یافته است. دستورکارهایی برای تعیین این یون در آب آشامیدنی و خمیردندان در زیر

می‌آید. یک بافر تنظیم‌کنندهٔ کل قدرت یونی (TISAB) برای تنظیم تمام مجهولها و استانداردها به‌کار می‌رود تا قدرت یونی آنها را یکسان کند؛ هنگامی‌که این واکنشگر مورد استفاده قرار می‌گیرد، به جای فعالیت فلوئورید، غلظت آن اندازه‌گیری می‌شود. pH بافر حدود ۵ است، سطحی که در آن $F^-$ گونهٔ فلوئوردار غالب است. بافر همچنین محتوی سیکلوهگزیل‌آمین‌دی‌نیتریلو تترااستیک اسید است که با آهن (III) و آلومینیم (III) کی‌لیتهای پایدار تشکیل می‌دهد و بنابراین، یون فلوئورید را از کمپلکسهای آن با کاتیونهای دیگر آزاد می‌کند.

قبل از انجام این آزمایشها، بخشهای ۱۸ د و ۱۸ و را مرور کنید.

**تهیه محلولها**

(الف) *بافر تنظیم‌کنندهٔ کل قدرت یونی (TISAB)*. این محلول تحت نام تجاری TISAB [۹] از منابع تجاری خریداری می‌شود. با مخلوط‌کردن (با هم‌زدن) ۵۷ mL از استیک‌اسید یخی، ۵۸ g از NaCl، ۴ g از سیکلوهگزیل‌آمین‌دی‌نیتریلو تترااستیک‌اسید و ۵۰۰ mL آب مقطر در یک بشر ۱ لیتری، می‌توان در یک بافر کافی برای ۱۵ تا ۲۰ اندازه‌گیری را تهیه کرد. محتوی بشر را در آب یا حمام یخ، خنک کنید و با دقّت NaOH، ۶ M بیفزایید تا pH به ۵٫۰ تا ۵٫۵ برسد. با آب تا حجم ۱ L رقیق و در بطری پلاستیکی نگهداری کنید.

(ب) *محلول فلوئورید استاندارد، ppm ۱۰۰*. مقداری NaF را برای ۲ ساعت در ۱۱۰ °C خشک کنید. در خشکانه‌ای خنک کنید، سپس ۰٫۲۲ g از آن را (با دقت میلی‌گرم) توزین نمایید و داخل یک بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری بریزید. (**توجه! NaF به‌شدت سمّی است.** در صورتی‌که پوست با این ترکیب تماس یافت، *بلافاصله* آن را با مقدار زیادی آب بشویید.) در آب حل و تا نشانه رقیق کنید، خوب مخلوط سازید و در یک بطری پلاستیکی نگهداری کنید. غلظت دقیق فلوئورید را برحسب قسمت در میلیون محاسبه کنید. محلول $F^-$ استاندارد را می‌توان از منابع تجاری خریداری کرد.

**روش کار**

دستگاه برای این آزمایش شامل یک الکترود فلوئورید حالت جامد، یک الکترود کالومل سیرشده و یک pH سنج است. برای تعیین خمیردندان، یک الکترود کالومل از نوع غلافی مورد نیاز است، زیرا اندازه‌گیری بر روی تعلیق انجام می‌گیرد که تمایل دارد اتصال مایع را مسدود کند. غلاف باید برای لحظه‌ای به منظور برقراری سطح تماس جدید بعد از هر سری از اندازه‌گیریها شل شود.

**تعیین فلوئورید در آب آشامیدنی**

قسمتهای ۰۰ر۵۰ میلی‌لیتری از آب را به بالنهای حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال دهید و با محلول TISAB تا نشانه رقیق کنید.

با رقیق‌کردن ۰ر۲۵ mL از استاندارد ۱۰۰-ppm به ۵۰۰ mL در یک بالن حجم‌سنجی، محلول $F^-$، ۵-ppm را تهیه کنید. حجمهای ۰۰ر۵، ۰ر۱۰، ۰ر۲۵ و ۰ر۵۰ میلی‌لیتری از محلول ۵-ppm را به بالنهای حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال دهید، ۵۰ mL از محلول TISAB بیفزایید و تا نشانه رقیق کنید. (این محلولهای با ۵ر۰، ۰ر۱، ۵ر۲ و ۰ر۵ ppm از $F^-$ در نمونه مطابقت دارند.)

پس از آبکشی و خشک‌کردن با دستمال کاغذی، الکترودها را در محلول استاندارد ۵ر۰-ppm فرو ببرید. به طور مکانیکی برای ۳ دقیقه هم‌بزنید، سپس پتانسیل را یادداشت کنید. این عمل را برای باقی استانداردها و نمونه‌ها تکرار کنید.

پتانسیل اندازه‌گیری‌شده را در برابر لگاریتم غلظت استانداردها رسم کنید. از این منحنی برای تعیین غلظت فلوئورید در مجهول برحسب قسمت در میلیون استفاده کنید.

**تعیین فلوئورید در خمیردندان [۱۰]**

۲ر۰ g از خمیردندان را (با دقت میلی‌گرم) وزن کنید و داخل بشر ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید. ۵۰ mL از محلول TISAB بیفزایید و ضمن خوب مخلوط کردن، برای ۲ دقیقه بجوشانید. خنک کنید و سپس تعلیق را به طور کمّی به یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری انتقال دهید، با آب‌مقطر تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. دستور کارهای تجزیهٔ آب آشامیدنی را از ابتدای دومین بند، دنبال کنید.

قسمت در میلیون $F^-$ در نمونه را گزارش کنید.

## ۲۹ ی. روشهای الکترو وزنی

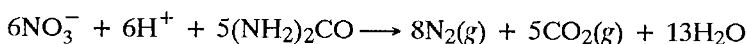
یک مثال ساده از روش الکترووزنی تجزیه، تعیین همزمان مس و سرب در نمونه‌ای از برنج است. اطلاعات بیشتر دربارهٔ روشهای الکترووزنی در بخش ۱۹ ج داده می‌شود.

### ۹ ی - ۱. تعیین الکترو وزنی مس و سرب در برنج

**بحث**

این روش کار براساس رسوب‌دادن مس فلزی بر روی کاتد و سرب به صورت $PbO_2$ بر روی آند استوار است. ابتدا، اکسید آبدار قلع ($SnO_2 \cdot xH_2O$) که از اثر نیتریک‌اسید بر نمونه تشکیل می‌شود باید با صاف‌کردن خارج بشود. سرب دیوکسید به طور کمّی از محلول با غلظت زیاد

یون نیترات در آند رسوب می‌کند. مس تحت این شرایط تنها به طور جزئی روی کاتد می‌نشیند. بنابراین، لازم است اضافی نیترات پس از اینکه ته‌نشینی $PbO_2$ کامل شد، حذف شود. خروج از طریق افزایش اوره صورت می‌گیرد:



$$6NO_3^- + 6H^+ + 5(NH_2)_2CO \longrightarrow 8N_2(g) + 5CO_2(g) + 13H_2O$$

سپس، متعاقب کاهش غلظت یون نیترات، مس به طور کمّی از محلول رسوب می‌کند.

## روش کار

### تهیه الکترودها

الکترودهای پلاتین را برای حدود ۵ دقیقه در ۶ M $HNO_3$ داغ فرو ببرید (یادداشت ۱). آنها را کاملاً با آب‌مقطر بشویید، با چند قسمت کوچک اتانول آبکشی و در آونی در ۱۱۰ °C برای ۲ تا ۳ دقیقه خشک کنید. خنک کنید و هم آند و هم کاتد را با دقت ۰٫۱ mg وزن نمایید.

### تهیهٔ نمونه‌ها

لزومی ندارد مجهول را خشک کنیم. نمونه‌های ۱ گرمی (با دقت ۰٫۱ mg) را وزن کنید و در بشرهای ۲۵۰ میلی‌لیتری بریزید. بشرها را با شیشه ساعت بپوشانید. با احتیاط در حدود ۳۵ mL از ۶ M $HNO_3$ بیفزایید **(از هود استفاده کنید)**. برای حداقل ۳۰ دقیقه عمل هضم را انجام دهید، در صورت نیاز اسید بیشتری بیفزایید. محلول را تا حجم حدود ۵ mL و نه تا خشک‌شدن، تبخیر کنید (یادداشت ۲).

به هر نمونه، ۵ mL از ۳ M $HNO_3$، ۲۵ mL آب و یک‌چهارم قرص از خمیر کاغذ صافی بیفزایید، برای حدود ۴۵ دقیقه بدون جوشیدن، عمل هضم را انجام دهید. با استفاده از کاغذ صافی با منافذ ریز، $SnO_2 \cdot xH_2O$ را صاف کنید (یادداشت ۳)؛ محلول صاف‌شده را در بشرهای برقکافت بلند جمع‌آوری کنید. برای خروج آخرین مقادیر بسیار کم مس، از شستشو با قسمتهای خیلی کوچک ۰٫۳ M $HNO_3$ داغ استفاده کنید، با افزایش چند قطره $NH_3$، کامل‌بودن واکنش را امتحان کنید. حجم نهایی محلول زیرصافی و حاصل از شستشو باید بین ۱۰۰ و ۱۲۵ mL باشد، با افزودن آب یا تبخیر به این حجم برسانید.

### برقکافت

در حالی‌که جریان برق قطع است، کاتد را به پایانهٔ منفی و آند را به پایانهٔ مثبت دستگاه

برقکافت متصل کنید. موقتاً موتور همزن را روشن کنید تا مطمئن شوید که الکترودها با یکدیگر تماس ندارند. بشرها را با شیشه ساعتهای جداگانه بپوشانید و برقکافت را آغاز کنید. جریان ۱٫۳ A را برای ۳۵ دقیقه برقرار سازید.

شیشه‌های درپوش را آبکشی کنید و ۱۰ mL از ۳M $H_2SO_4$ و به دنبال آن 5 g اوره به هر بشر بیفزایید. جریان ۲ A را برقرار سازید تا محلولها بیرنگ شوند. برای امتحان کامل‌بودن برقکافت، با قطره‌چکان یک قطره از محلول را بردارید و آن را با چند قطره $NH_3$ در یک لوله آزمایش کوچک مخلوط کنید. در صورتی‌که مخلوط به رنگ آبی درآمد، محتوی لوله را آبکشی کنید، به ظرف برقکافت برگردانید و برقکافت را به مدت ۱۰ دقیقه دیگر ادامه دهید. آزمون را تا هنگامی‌که $Cu(NH_3)_4^{2+}$ تولید نشود، تکرار کنید.

هنگامی‌که برقکافت کامل شد، هم‌زدن را متوقف کنید، اما جریان برقرار باشد. هنگام بیرون‌آوردن الکترودها از محلول، آنها را با آب کاملاً آبکشی کنید. پس از اینکه آبکشی کامل شد، دستگاه برقکافت را خاموش نمایید (یادداشت ۴)، الکترودها را جدا کنید و آنها را در استون فرو برید. کاتدها را برای حدود ۳ دقیقه و آندها را برای حدود ۱۵ دقیقه در ۱۱۰ °C خشک کنید. بگذارید الکترودها در هوا خنک شوند و سپس آنها را وزن کنید.

درصد سرب (یادداشت ۵) و مس در برنج را گزارش کنید.

**یادداشتها**

۱- به طریق دیگر، چربی و مواد آلی را می‌توان با گرمادادن الکترودهای پلاتینی تا سرخ‌شدن در شعله از بین برد. سطح الکترودها را نباید پس از تمیزکردن با انگشتان لمس کنید، زیرا چربی و روغن موجب رسوب ناچسبنده می‌گردد که طی شستن و وزن‌کردن می‌تواند پوسته پوسته شود.

۲- یون کلرید باید کاملاً از این اندازه‌گیری خارج شود، زیرا طی برقکافت به آند پلاتینی حمله می‌کند. این واکنش نه تنها تخریبی است، بلکه با همرسوبی پلاتین با مس بر روی کاتد، موجب خطاهای مثبت در تجزیه می‌شود.

۳- در صورت تمایل، محتوای قلع را می‌توان با افروزش $SnO_2 . xH_2O$ به $SnO_2$ به طریق الکتروزنی تعیین کرد.

۴- مهم است پتانسیل بین الکترود ها تا خارج‌کردن آنها از محلول و شستشو برقرار باشد، در صورتی که این احتیاط به عمل نیاید، ممکن است مقداری مس مجدداً حل شود.

۵- تجربه نشان داده است که مقدار کمی رطوبت توسط $PbO_2$ حفظ می‌شود و در صورتی‌که ۰٫۸۶۴۳ به جای ۰٫۸۶۶۲ به عنوان ضریب استوکیومتری به‌کار رود، نتایج بهتری به دست می‌آید.

## ۲۹ک . روشهای مبتنی بر جذب تابش

روشهای جذب مولکولی در فصلهای ۲۱ و ۲۲ بحث شدند. در اینجا دستورکارهایی برای موارد زیر می‌آید: (۱) استفاده از منحنی درجه‌بندی برای تعیین آهن در آب، (۲) استفاده از روش افزایش استاندارد برای تعیین منگنز در فولاد و (۳) تعیین طیف نورسنجی pH یک محلول بافر.

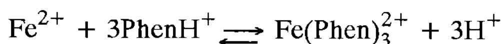
### ۲۹ک ـ ۱. تمیزکردن و دستکاری سلولها

صحت اندازه‌گیریهای طیف نورسنجی تا حد زیادی به در دسترس‌بودن سلولهای جفت و جور با کیفیت خوب بستگی دارد. این سلولها باید در فواصل منظم در برابر یکدیگر درجه‌بندی شوند تا تفاوتهای ناشی از خراشیدگی، خطافتادگی و فرسودگی آشکار شود. به همان اندازه مهم است که درست قبل از واردکردن سلولها به درون نورسنج یا طیف نورسنج، سطوح خارجی (*پنجره‌ها*) آنها خوب تمیز شوند. روش بهتر این است که پنجره‌ها را با یک کاغذ عدسی فرو برده شده در متانول پاک کنید و سپس بگذارید متانول تبخیر شود. به این ترتیب پنجره‌ها عاری از آلاینده‌ها خواهند شد. نشان داده شده است که این روش، در مقایسه با روش متداول پاک‌کردن پنجره‌ها با کاغذ عدسی خشک که تمایل دارد باقیمانده‌ای از کاغذ و لایه‌ای روی پنجره برجای بگذارد، بسیار برتر است [۱۱].

### ۲۹ک ـ ۲. تعیین آهن در آب معدنی

**بحث**

کمپلکس قرمز مایل به نارنجی که بین آهن (II) و ۱، ۱۰ ـ فنانترولین (ارتوفنانترولین) تشکیل می‌شود، برای تعیین آهن در مخازن آب مفید است. این واکنشگر، باز ضعیفی است که در محیط اسیدی واکنش می‌دهد تا ۱، ۱۰ ـ فنانترولینیوم، $phenH^+$، را تشکیل دهد. از این‌رو، تشکیل کمپلکس با آهن به بهترین وجه با معادلهٔ زیر تشریح می‌شود:



$$Fe^{2+} + 3PhenH^+ \rightleftharpoons Fe(Phen)_3^{2+} + 3H^+$$

ساختار کمپلکس در نکتهٔ ۱۶-۱ نشان داده شده است. ثابت تشکیل این تعادل در ۲۵°C، $۲٫۵ \times ۱۰^۶$ است. آهن (II) به طور کمّی در گسترهٔ pH بین ۳ و ۹، کمپلکس می‌دهد. برای جلوگیری از رسوب‌کردن نمکهای آهن مانند فسفاتها، معمولاً pH در حدود ۳٫۵ پیشنهاد می‌شود.

مقداری اضافی از واکنشگر کاهنده، مانند هیدروکسیل‌آمین یا هیدروکینون، برای نگه‌داشتن آهن در حالت ۲+ لازم است. کمپلکس تشکیل‌شده خیلی پایدار است.

این اندازه‌گیری را می‌توان با یک طیف‌نورسنج در ۵۰۸ nm و یا با یک نورسنج مجهز به صافی سبز انجام داد.

### تهیه محلولها

(الف) *محلول آهن استاندارد*، ۱ *mg/mL* ۰٫۰۱۰. g ۰٫۰۷۰۲ از $Fe(NH_4)_2(SO_4)$. $6H_2O$ با خلوص واکنشگری را وزن کنید (با دقت ۰٫۲ mg) و در بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری بریزید. آن را در ۵۰ mL آب حاوی ۱ تا ۲ mL سولفوریک اسید حل، تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.

(ب) *هیدروکسیل‌آمین هیدروکلرید*. (کافی برای ۸۰ تا ۹۰ اندازه‌گیری.) ۱۰ g $H_2NOH$ . HCl را در حدود ۱۰۰ mL آب‌مقطر حل کنید.

(ج) *محلول ۱، ۱۰ ـ فنانترولین* (کافی برای ۸۰ تا ۹۰ اندازه‌گیری.) ۰٫۱ g از ۱، ۱۰ ـ فنانترولین یک آبه را در حدود ۱ L آب حل کنید. در صورت لزوم کمی گرم کنید. یک میلی‌لیتر از این محلول برای نه بیشتر از حدود ۰٫۰۹ mg از Fe کافی است. بیش از مقدار لزوم واکنشگر تهیه نکنید؛ زیرا در اثر ماندن کدر می‌شود و باید دور ریخته شود.

(د) *سدیم استات*، ۱٫۲ *M*. (کافی برای ۸۰ تا ۹۰ اندازه‌گیری.) ۱۶۶ g از NaOAc . $3H_2O$ را در ۱ L آب‌مقطر حل کنید.

### روش کار

#### تهیه منحنی درجه‌بندی

۲۵٫۰۰ mL از محلول استاندارد آهن را به یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری و ۲۵ mL آب‌مقطر را به بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری دوم انتقال دهید. ۱ mL از هیدروکسیل‌آمین، ۱۰ mL از سدیم‌استات و ۱۰ mL از ۱، ۱۰ ـ فنانترولین به هر بالن بیفزایید. بگذارید مخلوطها برای ۵ دقیقه باقی بمانند، تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.

یک جفت سلول جفت و جور را برای دستگاه تمیز کنید. هر سلول را با حداقل سه قسمت از محلولی که قرار است باآن پر شود، آبکشی کنید. جذب استاندارد را نسبت به شاهد اندازه‌گیری کنید.

روش کار بالا را با حداقل سه حجم دیگر از محلول آهن استاندارد تکرار نمایید؛ سعی کنید گسترهٔ جذب بین ۱٫۰ و ۰٫۱ را بپوشانند. منحنی درجه‌بندی را رسم کنید.

#### تعیین آهن

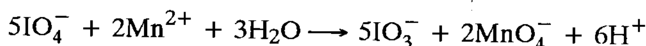
۱۰٫۰۰ mL از مجهول را به درون بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری بریزید، دقیقاً به همان روشی که برای استانداردها به‌کار بردید، آن را مورد عمل قرار دهید، جذب را نسبت به شاهد اندازه‌گیری کنید. در صورت لزوم، حجم مجهول برداشته‌شده برای اندازه‌گیریهای جذب نمونه‌های تکراری را تغییر دهید تا در گسترهٔ منحنی درجه‌بندی قرار گیرند.

قسمت در میلیون آهن موجود در مجهول را گزارش کنید.

## ۲۹ک ـ ۳. تعیین منگنز در فولاد

**بحث**

مقادیر کم منگنز به‌آسانی با اکسایش Mn(II) به یون پررنگ پرمنگنات به طریق رنگ‌سنجی اندازه‌گیری می‌شود. پتاسیم پریدات واکنشگر اکسندهٔ مؤثری برای این منظور است، واکنش چنین است:



$$5IO_4^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O \longrightarrow 5IO_3^- + 2MnO_4^- + 6H^+$$

محلولهای پرمنگنات حاوی مقدار اضافی از پریدات، کاملاً پایدارند.

مزاحمهای این روش کم‌اند. حضور اکثر یونهای رنگی را می‌توان با استفاده از یک شاهد، جبران کرد. سریم (III) و کروم (III) استثنا هستند؛ این یونها با پریدات محصولات اکسایشی تولید می‌کنند که در طول‌موج به‌کار رفته برای اندازه‌گیری پرمنگنات تا اندازه‌ای جذب دارند.

روش داده شده در اینجا برای فولادهایی اعمال‌پذیر است که شامل مقادیر زیادی کروم نیستند. نمونه در نیتریک اسید حل می‌شود. کربن موجود در فولاد با پروکسودی‌سولفات اکسید می‌شود. آهن (III) به عنوان یک منبع تداخل توسط کمپلکس‌دادن با فسفریک اسید، حذف می‌شود. از روش افزایش استاندارد (صفحهٔ ۶۵۳) برای برقراری ارتباط بین جذب و مقدار منگنز در نمونه استفاده می‌شود.

یک طیف نورسنج نشانش‌شده در ۵۲۵ nm یا یک نورسنجی با صافی سبز را می‌توان برای اندازه‌گیری جذب به‌کار برد.

**تهیه محلولها**

(الف) *محلول منگنز (II) استاندارد.* (کافی برای چند صد تجزیه.) ۱ر۰ g از منگنز را وزن کنید (با دقت ۱ر۰ mg)، در بشر ۵۰ میلی‌لیتری بریزید و در حدود ۱۰ mL از ۶ M $HNO_3$ حل کنید (**از هود استفاده کنید**). به‌آرامی بجوشانید تا اکسیدهای نیتروژن خارج شوند. خنک کنید، سپس محلول را به طور کمّی به یک بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری انتقال دهید. تا نشانه با آب رقیق و کاملاً مخلوط کنید. منگنز موجود در ۱ mL محلول استاندارد پس از تبدیل به پرمنگنات، باعث می‌شود که جذب حجم ۵۰ میلی‌لیتر به اندازهٔ ۰۹ر۰ افزایش یابد.

**روش کار**

مجهول به خشک‌کردن نیاز ندارد. در صورتی که آثار روغن روی سطح مجهول وجود دارد، با استون آن را آبکشی و کمی خشک کنید. دو نمونه را (با دقت ۱ر۰ mg) وزن کنید

(یادداشت ۱)، داخل بشرهای ۱۵۰ میلی‌لیتری بریزید. در حدود ۵۰ mL از $HNO_3$ ۶ M بیفزایید و به‌آرامی بجوشانید **(از هود استفاده کنید)**؛ گرمادادن به مدت ۵ تا ۱۰ دقیقه باید کافی باشد. با احتیاط در حدود ۱ g از آمونیوم پروکسودی‌سولفات بیفزایید و برای ۱۰ تا ۱۵ دقیقه دیگر به‌آرامی بجوشانید. در صورتی‌که محلول صورتی رنگ است یا رسوب $MnO_2$ دارد، ۱ mL از $NH_4HSO_3$ (یا ۱ر۰ g از $NaHSO_3$) بیفزایید و برای ۵ دقیقه گرما دهید. خنک کنید، به طور کمّی آن را به بالنهای حجم‌سنجی ۰ر۲۵۰ میلی‌لیتری انتقال دهید (یادداشت ۲). تا نشانه با آب رقیق و خوب مخلوط کنید. از یک پی‌پت ۰۰ر۲۰ میلی‌لیتری برای انتقال سه حجم از هر نمونه به بشرهای مجزا استفاده کنید. به ترتیب زیر عمل کنید.

| نمونه | حجم $H_3PO_4$، ۸۵٪ | حجم استاندارد Mn، mL | جرم $KIO_4$، g |
|---|---|---|---|
| ۱ | ۵ | ۰۰ر۰ (یادداشت ۳) | ۴ر۰ |
| ۲ | ۵ | ۰۰ر۵ (یادداشت ۳) | ۴ر۰ |
| ۳ | ۵ | ۰۰ر۰ (یادداشت ۳) | ۰ر۰ |

هر محلول را برای ۵ دقیقه به‌آرامی بجوشانید، خنک کنید و به طور کمّی آن را به یک بالن حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. جذب نمونه‌های ۱ و ۲ را با استفاده از حجم ۳ به عنوان شاهد، اندازه‌گیری کنید (یادداشت ۴).
درصد منگنز را در مجهول گزارش کنید.

## یادداشتها

۱ـ اندازهٔ نمونه به محتوای منگنز مجهول بستگی دارد، با مربی در این‌باره مشورت کنید.

۲ـ در صورتی‌که آثار کدری وجود دارد، محلولها را ضمن انتقال به بالنهای حجم‌سنجی، صاف کنید.

۳ـ حجم افزایش استاندارد توسط جذب نمونه تعیین می‌شود. مفید است که توسط تولید پرمنگنات در حدود ۲۰ mL از نمونه، رقیق‌کردن تا حدود ۵۰ mL و اندازه‌گیری جذب، یک تقریب تخمینی به‌دست آید.

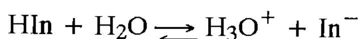
۴ـ یک شاهد منفرد را برای تمام اندازه‌گیریها می‌توان به‌کار برد، نمونه‌ها با تفاوت وزنی در گسترهٔ ۵۰ mg از یکدیگر تهیه شوند.

## ۲۹ک ـ ۴. تعیین طیف نورسنجی pH

**بحث**

pH یک بافر مجهول با افزایش شناساگر باز / اسید و اندازه‌گیری طیف نورسنجی جذب محلول حاصل، تعیین می‌شود. از آنجا که بین طیف شکلهای اسیدی و بازی شناساگر همپوشانی وجود دارد، لازم است، ضریب جذب مولی جداگانه برای هر شکل در دو طول‌موج ارزیابی شود. برای بحث بیشتر، صفحهٔ ۶۵۹ را ببینید.

رابطه بین دو شکل سبز برموکرزول در یک محلول آبی با تعادل زیر توضیح داده می‌شود:



$$HIn + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + In^-$$

که برای آن

$$K_a = \frac{[H_3O^+]\,[In^-]}{[HIn]} = ۱٫۶ \times ۱۰^{-۵}$$

ارزیابی طیف نورسنجی $[In^-]$ و $[HIn]$، محاسبه $[H_3O^+]$ را ممکن می‌سازد.

**تهیهٔ محلولها**

(الف) *سبز برموکرزول*، $۱٫۰ \times ۱۰^{-۴}M$ (کافی برای حدود ۵ اندازه‌گیری). mg ۴۰٫۰ (با دقت mg ۰٫۱) از نمک سدیم سبزبرموکرزول (۷۲۰ g/mol) در آب حل و در یک بالن حجم‌سنجی تا mL ۵۰۰ رقیق کنید.

(ب) *M HCl ۰٫۵*. در حدود mL ۴ از HCl غلیظ را با آب تا حدود mL ۱۰۰ رقیق کنید.

(ج) *M NaOH ۰٫۴*. در حدود mL ۷ از M NaOH ۶ را با آب تا حدود mL ۱۰۰ رقیق کنید.

**روش کار**

**تعیین طیفهای جذبی مجزا**

حجمهای ۲۵٫۰۰ میلی‌لیتری از محلول شناساگر سبزبرموکرزول را به دو بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. به یکی، mL ۲۵ از M HCl ۰٫۵ و به دیگری، mL ۲۵ از M NaOH ۰٫۴ اضافه کنید. تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.

طیفهای جذبی را برای شکلهای اسیدی و باز مزدوج شناساگر بین ۴۰۰ و nm ۶۰۰ با استفاده از آب به عنوان شاهد، به دست آورید. مقادیر جذب را در حالت عادی در

فواصل ۱۰ nm ـ و در صورت لزوم در فواصل نزدیکتر برای تعیین ماکسیمم و مینیمم، ثبت کنید. ضریب جذب مولی HIn و $In^-$ را در طول‌موجهای مربوط به ماکسیمم جذب آنها ارزیابی کنید.

**تعیین pH بافر مجهول**

۲۵٫۰۰ mL از محلول ذخیرهٔ شناساگر سبز برموکرزول را به یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری منتقل کنید. ۵۰٫۰ mL بافر مجهول بیفزایید، تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید. جذب محلول رقیق شده را در طول‌موجهایی که ضریب جذب آنها محاسبه شده است، اندازه بگیرید.

pH بافر را گزارش کنید.

# ۲۹ ل. طیف‌بینی اتمی

چند روش تجزیهٔ مبتنی بر طیف‌بینی اتمی در فصل ۲۴ بحث شده است. یکی از چنین موارد کاربردی، جذب اتمی است که در آزمایش زیر نشان داده می‌شود.

## ۲۹ ل ـ ۱. تعیین سرب در برنج به وسیلهٔ طیف‌بینی جذب اتمی

**بحث**

برنج و سایر آلیاژهای مسی معمولاً حاوی غلظتهای مختلفی از سرب، روی و قلع‌اند. طیف‌بینی جذب اتمی، تعیین کمّی این عناصر را ممکن می‌سازد. صحت این روش کار به اندازهٔ صحت قابل حصول با اندازه‌گیریهای وزن‌سنجی یا حجم‌سنجی زیاد نیست، اما زمان بسیار کمتری برای به دست آوردن اطلاعات تجزیه‌ای مورد نیاز است.

نمونهٔ وزن شده‌ای در مخلوط نیتریک و هیدروکلریک اسید حل می‌شود که آخری برای جلوگیری از رسوب‌دادن قلع به صورت متااستانیک اسید، $SnO_2 \cdot xH_2O$ مورد نیاز است. پس از رقیق‌کردن مناسب، نمونه به داخل شعله پاشیده و جذب تابش لامپ کاتدی توخالی اندازه‌گیری می‌شود.

**تهیهٔ محلولها**

*محلول سرب استاندارد، ۱۰۰ mg/L.* مقداری از $Pb(NO_3)_2$ با خلوص واکنشگری را برای حدود ۱ ساعت در ۱۱۰ °C خشک و سپس خنک کنید. ۰٫۱۷ g را وزن کنید (با دقت ۰٫۱ mg) و داخل یک بالن حجم‌سنجی ۱ L بریزید. جامد را در محلول محتوی ۵ mL آب و ۱ تا ۳ mL از $HNO_3$ غلیظ حل کنید. با آب‌مقطر تا نشانه رقیق کنید و خوب مخلوط سازید.

**روش کار**

دو نمونه از مجهول را وزن کنید (یادداشت ۱) و در بشرهای ۱۵۰ میلی‌لیتری بریزید. با شیشه ساعت بپوشانید و سپس در مخلوطی متشکل از حدود ۴ mL از $HNO_3$ غلیظ و ۴ mL از HCl غلیظ (یادداشت ۲) حل کنید (**از هود استفاده کنید**). به‌آرامی بجوشانید تا اکسیدهای نیتروژن خارج شوند، خنک کنید، محلولها را بـه طـور کمّی بـه بـالنهای حجم‌سنجی ۲۵۰ mL مجزا انتقال دهید، تا نشانه با آب رقیق کنید و خـوب مـخلوط نمایید.

بـا استفاده از یک بـورت، حـجمهای ۰، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰ مـیلی‌لیتری از مـحلول استاندارد سرب را به بالنهای حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری مجزا مـنتقل کـنید. ۴ mL از $HNO_3$ غلیظ و ۴ mL از HCl غلیظ به هر یک بیفزایید و با آب تا نشانه رقیق کنید.

حجمهای ۱۰٫۰۰ mL از هر نمونه را به بالنهای حجم‌سنجی ۵۰ میلی‌لیتری منتقل و با آب تا نشانه رقیق کنید.

تکفامساز را در ۲۸۳٫۳nm نشانش کنید و جذب هـر اسـتاندارد و نـمونه را در آن طول‌موج، اندازه بگیرید. برای هر اندازه‌گیری، حداقل سه‌بار و ترجیحاً بیشتر، جذب را بخوانید.

داده‌های درجه‌بندی را رسم کنید. درصد سرب در برنج را گزارش کنید.

**یادداشتها**

۱ـ وزن نمونه به مقدار سرب موجود در برنج و حساسیت دستگاه مورد استفاده برای اندازه‌گیریهای جذب بستگی دارد. نمونه حاوی ۶ تا ۱۰ mg سرب مناسب است. با مربی مشورت کنید.

۲ـ برنجهایی که مقادیر زیادی قلع دارند، برای جلوگیری از تشکیل متاستانیک اسید، به HCl بیشتری احتیاج دارند. نمونه‌های رقیق‌شده ممکن است در اثر ماندن طـولانی مدت، کمی کدر شوند؛ کدری جزئی اثری بر روی اندازه‌گیری سرب ندارد.

## ۲۹ ل ـ ۲. تعیین سدیم، پتاسیم و کلسیم در آبهای معدنی با طیف‌بینی نشر اتمی

**بحث**

یک روش ساده برای تعیین فلزات قلیایی خاکی در آب و سرم خون براساس طیفهای مشخصهٔ این عناصر که هنگام افشانده‌شدن به درون شعله‌ای از گاز طبیعی / هوا نشر می‌کنند، استوار است. دستورکارهای داده شده برای تجزیهٔ این سه عنصر در نمونه‌های آب مناسب است. از بافرهای تابشی (صفحهٔ ۶۱۶) استفاده می‌شود تا اثر هر عنصر بر روی شدت عناصر دیگر به‌حداقل برسد.

### تهیهٔ محلولها

(الف) *محلول کلسیم استاندارد تقریباً ppm ۵۰۰*. مقداری از $CaCO_3$ را برای حدود ۱ ساعت در $110\ ^\circ C$ خشک کنید. در خشکانه‌ای خنک و g ۱٫۲۵ از آن وزن کنید (با دقت میلی‌گرم) و در بشر ۶۰۰ میلی‌لیتری بریزید. حدود mL ۲۰۰ آب مقطر و در حدود mL ۱۰ از HCl غلیظ بیفزایید، طی افزایش اسید بشر را با شیشه ساعت بپوشانید تا از اتلاف ناشی از پرتاب‌شدن محلول جلوگیری شود. پس از اینکه واکنش کامل شد، محلول را به طور کمّی به یک بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری منتقل، تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.

(ب) *محلول پتاسیم استاندارد تقریباً ppm ۵۰۰*. مقداری KCl را برای ۱ ساعت در $110\ ^\circ C$ خشک کنید. خنک و در حدود g ۰٫۹۵ را وزن کنید (با دقت میلی‌گرم) و در بالن حجم‌سنجی ۱ لیتری بریزید. جامد را در آب‌مقطر حل و تا نشانه رقیق کنید.

(ج) *محلول سدیم استاندارد تقریباً ppm ۵۰۰*. با استفاده از g ۱٫۲۵ (با دقت میلی‌گرم) NaCl خشک، مانند قسمت (ب) عمل کنید.

(د) *بافر تابشی برای تعیین کلسیم*. حدود mL ۱۰۰ از محلولی که به ترتیب با NaCl، KCl و $MgCl_2$ سیر شده است، تهیه کنید.

(هـ) *بافر تابشی برای تعیین پتاسیم*. حدود mL ۱۰۰ از محلولی که به ترتیب با NaCl، $CaCl_2$ و $MgCl_2$ سیر شده است، تهیه کنید.

(و) *بافر تابشی برای تعیین سدیم*. حدود mL ۱۰۰ از محلولی که به ترتیب با $CaCl_2$، KCl و $MgCl_2$ سیر شده است، تهیه کنید.

### روش کار

#### تهیهٔ منحنیهای کار

mL ۵٫۰۰ از بافر تابشی مناسب را به هر سری از بالنهای حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری بیفزایید. حجمهایی از استاندارد طوری بیفزایید تا محلولهایی در گسترهٔ از ۰ تا ppm ۱۰ نسبت به کاتیون مورد اندازه‌گیری تولید شود. با آب تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.

شدت نشر را برای هر محلول اندازه‌گیری کنید، برای هر یک حداقل سه بار نشر را بخوانید. بین هر مجموعه از اندازه‌گیریها، آب‌مقطر بپاشید. مقادیر میانگین را برای نشر زمینه‌ای تصحیح کنید و از داده‌ها، یک منحنی کار به دست آورید.

برای دو کاتیون دیگر، روش را تکرار کنید.

#### تجزیهٔ یک نمونهٔ آب

دو حجم تکراری از مجهول را مطابق دستور کار مربوط به تهیهٔ منحنیهای کار، تهیه کنید.

در صورت لزوم، یک استاندارد برای درجه‌بندی جواب دستگاه به منحنی به‌کار برید و سپس شدت نشر مجهول را اندازه بگیرید. داده‌ها را برای نشر زمینه‌ای تصحیح کنید. غلظت کاتیون در مجهول را توسط مقایسه با منحنی کار، تعیین کنید.

## ۲۹ م . جداسازی کاتیونها با تبادل یونی

کاربرد رزینهای تبادل یونی برای جداسازی گونه‌های یونی دارای بار مخالف در بخش ۲۵ ب بحث شده است. دستورکارهایی برای جداسازی تبادل یونی نیکل (II) از روی (II) مبتنی بر تبدیل یونهای روی به کمپلکسهای کلروی با بار منفی در زیر می‌آید. پس از جداسازی، هر یک از کاتیونها توسط تیتراسیون با EDTA اندازه‌گیری می‌شود.

### بحث

جداسازی دو کاتیون براساس تفاوت در تمایل آنها به تشکیل کمپلکسهای آنیونی استوار است. کمپلکسهای کلروزینکات (II) پایدار (مانند $ZnCl_3^-$ و $ZnCl_4^{2-}$) در هیدروکلریک‌اسید ۲ M تشکیل‌شده و بر روی یک رزین تبادل آنیونی نگه‌داشته می‌شوند. در مقابل، نیکل (II) در این محیط کمپلکس قابل ملاحظه‌ای نمی‌دهد و به‌سرعت از میان چنین ستونی عبور می‌کند. پس از اینکه جداسازی کامل شد، شستشو با آب به طور مؤثری کمپلکسهای کلرو را تجزیه می‌کند خارج‌شدن روی را ممکن می‌سازد.

نیکل و روی هر دو توسط تیتراسیون با EDTA استاندارد در pH برابر ۱۰ تعیین می‌شوند. سیاه اریوکروم T، شناساگر تیتراسیون روی است. از قرمز برموپیروگالول یا مورکسید برای تیتراسیون نیکل استفاده می‌شود.

### تهیهٔ محلولها

(الف) *EDTA استاندارد*. بخش ۲۹ د ـ ۲ را ببینید.

(ب) بافر $pH = ۱۰$. بخش ۲۹ د ـ ۱ را ببینید.

(ج) *شناساگر سیاه اریوکروم T*. بخش ۲۹ د ـ ۱ را ببینید.

(د) *شناساگر قرمز برموپیروگالول*. (کافی برای ۱۰۰ تیتراسیون.) ۰٫۵ g شناساگر جامد را در ۱۰۰ mL از اتانول ۵۰٪ (v/v) حل کنید.

(ه) *شناساگر مورکسید*. جامد تقریباً ۰٫۲٪ وزنی نسبت به NaCl است. تقریباً ۰٫۲ g برای هر تیتراسیون لازم است. از آنجا که محلولهای این شناساگر کاملاً ناپایدارند، از جسم جامد استفاده می‌شود.

### تهیه ستونهای تبادل یونی

یک ستون تبادل یونی نوعی، استوانه‌ای به طول ۲۵ تا ۴۰ cm و قطر آن ۱ تا ۱٫۵ cm است. یک شیر در انتهای پایینی، تنظیم جریان مایع را در درون ستون ممکن می‌سازد. یک بورت ستون مناسبی است. پیشنهاد می‌شود دو ستون تهیه شود تا عمل همزمان روی دو نمونهٔ بی‌همتا ممکن گردد.

یک توپی از پشم شیشه برای نگه‌داشتن ذرات رزین، وارد کنید. سپس به اندازه کافی رزین تبادل آنیونی بازی قوی بریزید (یادداشت) تا ستونی ۱۰ تا ۱۵ سانتیمتری به دست آید. ستون را با حدود ۵۰ mL از ۶ M $NH_3$ و به دنبال آن با ۱۰۰ mL آب و ۱۰۰ mL از ۲ M HCl بشویید. در انتهای این چرخه، جریان باید متوقف شود به طوری‌که سطح مایع، ۱ cm بالای ستون رزین باقی بماند. هیچ *وقت نباید اجازه داد که سطح مایع زیر سطح رزین بیاید.*

### یادداشت

آمبرلیت CG ۴۰۰ یا هم‌ارز آن را می‌توان به‌کار برد.

### روش کار

مجهول را که حاوی بین ۲ و ۴ mmol از $Ni^{2+}$ و $Zn^{2+}$ است، در یک بالن حجم‌سنجی ۱۰۰ میلی‌لیتری تمیز تحویل بگیرید. ۱۶ mL از ۱۲ M HCl بیفزایید، تا نشانه با آب‌مقطر رقیق و خوب مخلوط کنید. محلول حاصل نسبت به اسید تقریباً ۲ M است. ۱۰٫۰۰ mL از مجهول رقیق‌شده را به ستون انتقال دهید. یک بالن مخروطی ۲۵۰ میلی‌لیتری را پایین ستون قرار داده و به‌کندی محلول را تخلیه کنید تا سطح محلول تقریباً بالای رزین قرار گیرد. داخل ستون را با چند حجم ۲ تا ۳ mL از ۲ M HCl آبکشی کنید، پس از هربار شستشو، سطح مایع را درست بالای سطح رزین بیاورید. نیکل را با حدود ۵۰ mL از ۲ M HCl تحت سرعت جریان ۲ تا ۳ mL/min بشویید.

Zn(II) را توسط عبوردادن حدود ۱۰۰ mL آب از درون ستون، با استفاده از همان سرعت جریان، بشویید، مایع را در یک بالن مخروطی ۵۰۰ میلی‌لیتری جمع‌آوری کنید.

### تیتراسیون نیکل

محلول محتوی نیکل را تا خشک‌شدن تبخیر کنید تا HCl اضافی خارج شود. از گرمادادن بیشتر پرهیز کنید، نباید اجازه داد $NiCl_2$ باقیمانده به NiO تجزیه شود. باقیمانده را در ۱۰۰ mL آب‌مقطر حل کنید، ۱۰ تا ۲۰ mL از بافر pH = ۱۰ بیفزایید.

۱۵ قطره شناساگر قرمز برموپیروگالول یا ۰٫۲g مورکسید بیفزایید و تا تغییر رنگ محلول، تیتر کنید (آبی به ارغوانی برای قرمز برموپیروگالول، زرد به ارغوانی برای مورکسید).

میلی‌گرمهای نیکل در مجهول را محاسبه کنید.

**تیتراسیون روی**

۱۰ تا ۲۰ mL از بافر ۱۰ = pH و ۱ تا ۲ قطره سیاه اریوکروم T به محصول شویش بیفزایید. با محلول EDTA استاندارد تا تغییر رنگ از زرد به آبی، تیتر کنید.

میلی‌گرمهای روی در مجهول را محاسبه کنید.

## مراجع


1. J. W. Hill and L. Bellows, *J. Chem. Educ.*, **1986**, *63*(4), 357.
2. J. P. Rawat and S. Iqbal M. Kamoonpuri, *ibid.*, **1986**, *63*(6), 537.
3. D. D. Perrin. W. L. F. Armarego and D. R. Perrin, *Chemistry International*, **1987**. *9*(1), 3.
4. J. Beukenkemp and W. Rieman III, in *Treatise on Analytical Chemistry, I.* M. Kolthoff and P. J. Elving, Eds., Part I, Vol. ll, pp. 6987–7001. New York: Wiley, 1974.
5. *Official Methods of Analysis*, 15th ed., p. 18. Washington, D. C.: Association of Official Analytical Chemists, 1990.
6. W. J. Blaedel and H. T. Knight, Anal. *Chem.*, **1954**, *26*(4), 741.
7. H. A. Laitinen, *Chemical Analysis*, pp. 369–372. New York: McGraw–Hill, 1960.
8. W. M. McNevin and O. H. Kriege, *Anal. Chem.*, **1953**, *25*(5), 767; A. A. Woolf, *Anal. Chem.*, **1982**, *54*(12), 2134.
9. Orion Research, Boston, MA.
10. T. S. Light and C. C. Cappuccino, *J. Chem. Educ.*, 1975, *52*, 247.
11. J. O. Erickson and T. Surles, *Amer. Lab.*, **1976**, *8*(6), 50.

# پیوست ۱

## ثابتهای حاصلضرب انحلالپذیری در ۲۵°C

| ترکیب | فرمول | $K_{sp}$ | یادداشتها |
|---|---|---|---|
| آلومینیم هیدروکسید | $Al(OH)_3$ | $۳ \times ۱۰^{-۳۴}$ | |
| باریم کربنات | $BaCO_3$ | $۵٫۰ \times ۱۰^{-۹}$ | |
| باریم کرومات | $BaCrO_4$ | $۲٫۱ \times ۱۰^{-۱۰}$ | |
| باریم هیدروکسید | $Ba(OH)_2.8H_2O$ | $۳ \times ۱۰^{-۴}$ | |
| باریم یدات | $Ba(IO_3)_2$ | $۱٫۵۷ \times ۱۰^{-۹}$ | |
| باریم اکسالات | $BaC_2O_4$ | $۱ \times ۱۰^{-۶}$ | |
| باریم سولفات | $BaSO_4$ | $۱٫۱ \times ۱۰^{-۱۰}$ | |
| کادمیم کربنات | $CdCO_3$ | $۱٫۸ \times ۱۰^{-۱۴}$ | |
| کادمیم هیدروکسید | $Cd(OH)_2$ | $۴٫۵ \times ۱۰^{-۱۵}$ | |
| کادمیم اکسالات | $CdC_2O_4$ | $۹ \times ۱۰^{-۸}$ | |
| کادمیم سولفید | $CdS$ | $۱ \times ۱۰^{-۲۷}$ | |
| کلسیم کربنات | $CaCO_3$ | $۴٫۵ \times ۱۰^{-۹}$ | کلسیت |
| | $CaCO_3$ | $۶٫۰ \times ۱۰^{-۹}$ | آرژونیت |
| کلسیم فلوئورید | $CaF_2$ | $۳٫۹ \times ۱۰^{-۱۱}$ | |
| کلسیم هیدروکسید | $Ca(OH)_2$ | $۶٫۵ \times ۱۰^{-۶}$ | |
| کلسیم اکسالات | $CaC_2O_4.H_2O$ | $۱٫۷ \times ۱۰^{-۹}$ | |
| کلسیم سولفات | $CaSO_4$ | $۲٫۴ \times ۱۰^{-۵}$ | |
| کبالت (II) کربنات | $CoCO_3$ | $۱٫۰ \times ۱۰^{-۱۰}$ | |
| کبالت (II) هیدروکسید | $Co(OH)_2$ | $۱٫۳ \times ۱۰^{-۱۵}$ | |

| ترکیب | فرمول | $K_{sp}$ | یادداشتها |
|---|---|---|---|
| کبالت (II) سولفید | $CoS$ | $۵ \times ۱۰^{-۲۲}$ | $\alpha$ |
| | $CoS$ | $۳ \times ۱۰^{-۲۶}$ | $\beta$ |
| مس (I) برمید | $CuBr$ | $۵ \times ۱۰^{-۹}$ | |
| مس (I) کلرید | $CuCl$ | $۱٫۹ \times ۱۰^{-۷}$ | |
| مس (I) هیدروکسید* | $Cu_2O$ | $۲ \times ۱۰^{-۱۵}$ | |
| مس (I) یدید | $CuI$ | $۱ \times ۱۰^{-۱۲}$ | |
| مس (I) تیوسیانات | $CuSCN$ | $۴٫۰ \times ۱۰^{-۱۴}$ | |
| مس (II) هیدروکسید | $Cu(OH)_2$ | $۴٫۸ \times ۱۰^{-۲۰}$ | |
| مس (II) سولفید | $CuS$ | $۸ \times ۱۰^{-۳۷}$ | |
| آهن (II) کربنات | $FeCO_3$ | $۲٫۱ \times ۱۰^{-۱۱}$ | |
| آهن (II) هیدروکسید | $Fe(OH)_2$ | $۴٫۱ \times ۱۰^{-۱۵}$ | |
| آهن (II) سولفید | $FeS$ | $۸ \times ۱۰^{-۱۹}$ | |
| آهن (III) هیدروکسید | $Fe(OH)_3$ | $۲ \times ۱۰^{-۳۹}$ | |
| لانتانوم یدات | $La(IO_3)_3$ | $۱٫۰ \times ۱۰^{-۱۱}$ | |
| سرب کربنات | $PbCO_3$ | $۷٫۴ \times ۱۰^{-۱۴}$ | |
| سرب کلرید | $PbCl_2$ | $۱٫۷ \times ۱۰^{-۵}$ | |
| سرب کرومات | $PbCrO_4$ | $۳ \times ۱۰^{-۱۳}$ | |
| سرب هیدروکسید | $PbO$** | $۸ \times ۱۰^{-۱۶}$ | زرد |
| | $PbO$** | $۵ \times ۱۰^{-۱۶}$ | قرمز |
| سرب یدید | $PbI_2$ | $۷٫۹ \times ۱۰^{-۹}$ | |
| سرب اکسالات | $PbC_2O_4$ | $۸٫۵ \times ۱۰^{-۹}$ | $\mu = ۰٫۰۵$ |
| سرب سولفات | $PbSO_4$ | $۱٫۶ \times ۱۰^{-۸}$ | |
| سرب سولفید | $PbS$ | $۳ \times ۱۰^{-۲۸}$ | |
| منیزیم آمونیوم فسفات | $MgNH_4PO_4$ | $۳ \times ۱۰^{-۱۳}$ | |
| منیزیم کربنات | $MgCO_3$ | $۳٫۵ \times ۱۰^{-۸}$ | |
| منیزیم هیدروکسید | $Mg(OH)_2$ | $۷٫۱ \times ۱۰^{-۱۲}$ | |
| منگنز کربنات | $MnCO_3$ | $۵٫۰ \times ۱۰^{-۱۰}$ | |
| منگنز هیدروکسید | $Mn(OH)_2$ | $۲ \times ۱۰^{-۱۳}$ | |
| منگنز سولفید | $MnS$ | $۳ \times ۱۰^{-۱۱}$ | صورتی |
| | $MnS$ | $۳ \times ۱۰^{-۱۴}$ | سبز |

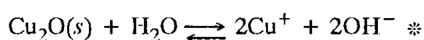
| ترکیب | فرمول | $K_{sp}$ | یادداشتها |
|---|---|---|---|
| جیوه (I) برمید | $Hg_2Br_2$ | $۵٫۶ \times ۱۰^{-۲۳}$ | |
| جیوه (I) کربنات | $Hg_2CO_3$ | $۸٫۹ \times ۱۰^{-۱۷}$ | |
| جیوه (I) کلرید | $Hg_2Cl_2$ | $۱٫۲ \times ۱۰^{-۱۸}$ | |
| جیوه (I) یدید | $Hg_2I_2$ | $۴٫۷ \times ۱۰^{-۲۹}$ | |
| جیوه (I) تیوسیانات | $Hg_2(SCN)_2$ | $۳٫۰ \times ۱۰^{-۲۰}$ | |
| جیوه (II) هیدروکسید | HgO*** | $۳٫۶ \times ۱۰^{-۲۶}$ | |
| جیوه (II) سولفید | HgS | $۲ \times ۱۰^{-۵۳}$ | سیاه |
| | HgS | $۵ \times ۱۰^{-۵۴}$ | قرمز |
| نیکل کربنات | $NiCO_3$ | $۱٫۳ \times ۱۰^{-۷}$ | |
| نیکل هیدروکسید | $Ni(OH)_2$ | $۶ \times ۱۰^{-۱۶}$ | |
| نیکل سولفید | NiS | $۴ \times ۱۰^{-۲۰}$ | $\alpha$ |
| | NiS | $۱٫۳ \times ۱۰^{-۲۵}$ | $\beta$ |
| نقره آرسنات | $Ag_3AsO_4$ | $۶ \times ۱۰^{-۲۳}$ | |
| نقره برمید | AgBr | $۵٫۰ \times ۱۰^{-۱۳}$ | |
| نقره کربنات | $Ag_2CO_3$ | $۸٫۱ \times ۱۰^{-۱۲}$ | |
| نقره کلرید | AgCl | $۱٫۸۲ \times ۱۰^{-۱۰}$ | |
| نقره کرومات | $AgCrO_4$ | $۱٫۲ \times ۱۰^{-۱۲}$ | |
| نقره سیانید | AgCN | $۲٫۲ \times ۱۰^{-۱۶}$ | |
| نقره یدات | $AgIO_3$ | $۳٫۱ \times ۱۰^{-۸}$ | |
| نقره یدید | AgI | $۸٫۳ \times ۱۰^{-۱۷}$ | |
| نقره اکسالات | $Ag_2C_2O_4$ | $۳٫۵ \times ۱۰^{-۱۱}$ | |
| نقره سولفید | $Ag_2S$ | $۸ \times ۱۰^{-۵۱}$ | |
| نقره تیوسیانات | AgSCN | $۱٫۱ \times ۱۰^{-۱۲}$ | |
| استرونسیم کربنات | $SrCO_3$ | $۹٫۳ \times ۱۰^{-۱۰}$ | |
| استرونسیم اکسالات | $SrC_2O_4$ | $۵ \times ۱۰^{-۸}$ | |
| استرونسیم سولفات | $SrSO_4$ | $۳٫۲ \times ۱۰^{-۷}$ | |
| تالیم (I) کلرید | TlCl | $۱٫۸ \times ۱۰^{-۴}$ | |
| تالیم (I) سولفید | $Tl_2S$ | $۶ \times ۱۰^{-۲۲}$ | |
| روی کربنات | $ZnCO_3$ | $۱٫۰ \times ۱۰^{-۱۰}$ | |
| روی هیدروکسید | $Zn(OH)_2$ | $۳٫۰ \times ۱۰^{-۱۶}$ | بی‌ریخت |

| ترکیب | فرمول | $K_{sp}$ | یادداشتها |
|---|---|---|---|
| روی اکسالات | $ZnC_2O_4$ | ۸ × ۱۰<sup>-۹</sup> | |
| روی سولفید | ZnS | ۲ × ۱۰<sup>-۲۵</sup> | $\alpha$ |
| | ZnS | ۳ × ۱۰<sup>-۲۳</sup> | $\beta$ |

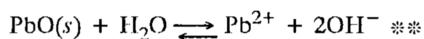
اکثر این دادهها از منبع:

A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants,* Vol. 3-6. New York: Plenum, 1976-1989.

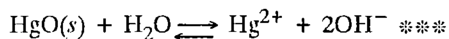
گرفته شده است. در اکثر موارد، قدرت یونی ۰٫۰ و دما ۲۵°C بود.



* $Cu_2O(s) + H_2O \rightleftharpoons 2Cu^+ + 2OH^-$



** $PbO(s) + H_2O \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2OH^-$



*** $HgO(s) + H_2O \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2OH^-$

# پیوست ۲

## ثابت تفکیک اسیدها در $25^{\circ}C$

| اسید | فرمول | $K_۱$ | $K_۲$ | $K_۳$ |
|---|---|---|---|---|
| استیک‌اسید | $CH_3COOH$ | $۱٫۷۵\times۱۰^{-۵}$ | | |
| یون آمونیوم | $NH_4^+$ | $۵٫۷۰\times۱۰^{-۱۰}$ | | |
| یون آنیلینیوم | $C_6H_5NH_3^+$ | $۲٫۵۱\times۱۰^{-۵}$ | | |
| آرسنیک‌اسید | $H_3AsO_4$ | $۵٫۸\times۱۰^{-۳}$ | $۱٫۱\times۱۰^{-۷}$ | $۳٫۲\times۱۰^{-۱۲}$ |
| آرسینو اسید | $H_3AsO_3$ | $۵٫۱\times۱۰^{-۱۰}$ | | |
| بنزوییک اسید | $C_6H_5COOH$ | $۶٫۲۸\times۱۰^{-۵}$ | | |
| بوریک اسید | $H_3BO_3$ | $۵٫۸۱\times۱۰^{-۱۰}$ | | |
| ۱-بوتانوییک اسید | $CH_3CH_2CH_2COOH$ | $۱٫۵۲\times۱۰^{-۵}$ | | |
| کربنیک اسید | $H_2CO_3$ | $۴٫۴۵\times۱۰^{-۷}$ | $۴٫۶۹\times۱۰^{-۱۱}$ | |
| کلرواستیک اسید | $ClCH_2COOH$ | $۱٫۳۶\times۱۰^{-۳}$ | | |
| سیتریک اسید | $HOOC(OH)C(CH_2COOH)_2$ | $۷٫۴۵\times۱۰^{-۴}$ | $۱٫۷۳\times۱۰^{-۵}$ | $۴٫۰۲\times۱۰^{-۷}$ |
| یون دی‌متیل آمونیوم | $(CH_3)_2NH_2^+$ | $۱٫۶۸\times۱۰^{-۱۱}$ | | |
| یون اتانول آمونیوم | $HOC_2H_4NH_3^+$ | $۳٫۱۸\times۱۰^{-۱۰}$ | | |
| یون اتیل آمونیوم | $C_2H_5NH_3^+$ | $۲٫۳۱\times۱۰^{-۱۱}$ | | |
| یون اتیلن دی‌آمونیوم | $^+H_3NCH_2CH_2NH_3^+$ | $۱٫۴۲\times۱۰^{-۷}$ | $۱٫۱۸\times۱۰^{-۱۰}$ | |
| فرمیک اسید | $HCOOH$ | $۱٫۸۰\times۱۰^{-۴}$ | | |
| فوماریک اسید | *trans*-$HOOCCH{:}CHCOOH$ | $۸٫۸۵\times۱۰^{-۴}$ | $۳٫۲۱\times۱۰^{-۵}$ | |
| گلیکولیک اسید | $HOCH_2COOH$ | $۱٫۴۷\times۱۰^{-۴}$ | | |
| یون هیدرازینیوم | $H_2NNH_3^+$ | $۱٫۰۵\times۱۰^{-۸}$ | | |

| اسید | فرمول | $K_۱$ | $K_۲$ | $K_۳$ |
|---|---|---|---|---|
| هیدرازوییک اسید | $NH_3$ | $۲ر۲\times۱۰^{-۵}$ | | |
| هیدروژن سیانید | $HCN$ | $۶ر۲\times۱۰^{-۱۰}$ | | |
| هیدروژن فلوئورید | $HF$ | $۶ر۸\times۱۰^{-۴}$ | | |
| هیدروژن پروکسید | $H_2O_2$ | $۲ر۲\times۱۰^{-۱۲}$ | | |
| هیدروژن سولفید | $H_2S$ | $۹ر۶\times۱۰^{-۸}$ | $۱ر۳\times۱۰^{-۱۴}$ | |
| یون هیدروکسیل آمونیوم | $HONH_3^+$ | $۱ر۱۰\times۱۰^{-۶}$ | | |
| اسید هیپوکلرواسید | $HOCl$ | $۳ر۰\times۱۰^{-۸}$ | | |
| یدیک اسید | $HIO_3$ | $۱ر۷\times۱۰^{-۱}$ | | |
| لاکتیک اسید | $CH_3CHOHCOOH$ | $۱ر۳۸\times۱۰^{-۴}$ | | |
| مالئیک اسید | *cis*-$HOOCCH{:}CHCOOH$ | $۱ر۳\times۱۰^{-۲}$ | $۵ر۹\times۱۰^{-۷}$ | |
| مالیک اسید | $HOOCCHOHCH_2COOH$ | $۳ر۴۸\times۱۰^{-۴}$ | $۸ر۰۰\times۱۰^{-۶}$ | |
| مالونیک اسید | $HOOCCH_2COOH$ | $۱ر۴۲\times۱۰^{-۳}$ | $۲ر۰۱\times۱۰^{-۶}$ | |
| مندلیک اسید | $C_6H_5CHOHCOOH$ | $۴ر۰\times۱۰^{-۴}$ | | |
| یون متیل آمونیوم | $CH_3NH_3^+$ | $۲ر۳\times۱۰^{-۱۱}$ | | |
| نیترو اسید | $HNO_2$ | $۷ر۱\times۱۰^{-۴}$ | | |
| اکسالیک اسید | $HOOCCOOH$ | $۵ر۶۰\times۱۰^{-۲}$ | $۵ر۴۲\times۱۰^{-۵}$ | |
| پریدیک اسید | $H_5IO_6$ | $۲\times۱۰^{-۲}$ | $۵\times۱۰^{-۹}$ | |
| فنول | $C_6H_5OH$ | $۱ر۰۰\times۱۰^{-۱۰}$ | | |
| فسفریک اسید | $H_3PO_4$ | $۷ر۱۱\times۱۰^{-۳}$ | $۶ر۳۲\times۱۰^{-۸}$ | $۴ر۵\times۱۰^{-۱۳}$ |
| فسفرو اسید | $H_3PO_3$ | $۳\times۱۰^{-۲}$ | $۱ر۶۲\times۱۰^{-۷}$ | |
| $o$ـفتالیک اسید | $C_6H_4(COOH)_2$ | $۱ر۱۲\times۱۰^{-۳}$ | $۳ر۹۱\times۱۰^{-۶}$ | |
| پیکریک اسید | $(NO_2)_3C_6H_2OH$ | $۴ر۳\times۱۰^{-۱}$ | | |
| یون پیپریدینیوم | $C_5H_{11}NH^+$ | $۷ر۵۰\times۱۰^{-۱۲}$ | | |
| پروپانوییک اسید | $CH_3CH_2COOH$ | $۱ر۳۴\times۱۰^{-۵}$ | | |
| یون پیپریدینیوم | $C_5H_5NH^+$ | $۵ر۹۰\times۱۰^{-۶}$ | | |
| پیرویک اسید | $CH_3COCOOH$ | $۳ر۲\times۱۰^{-۳}$ | | |
| سالیسیلیک اسید | $C_6H_4(OH)COOH$ | $۱ر۰۶\times۱۰^{-۳}$ | | |
| سولفامیک اسید | $H_2NSO_3H$ | $۱ر۰۳\times۱۰^{-۱}$ | | |
| سوکسینیک اسید | $HOOCCH_2CH_2COOH$ | $۶ر۲۱\times۱۰^{-۵}$ | $۲ر۳۱\times۱۰^{-۶}$ | |
| سولفوریک اسید | $H_2SO_4$ | قوی | $۱ر۰۲\times۱۰^{-۲}$ | |

| اسید | فرمول | $K_۱$ | $K_۲$ | $K_۳$ |
|---|---|---|---|---|
| سولفورواسید | $H_2SO_3$ | $۱٫۲۳\times۱۰^{-۲}$ | $۶٫۶\times۱۰^{-۸}$ | |
| تارتریک اسید | $HOOC(CHOH)_2COOH$ | $۹٫۲۰\times۱۰^{-۴}$ | $۴٫۳۱\times۱۰^{-۵}$ | |
| تیوسیانیک اسید | $HSCN$ | ۰٫۱۳ | | |
| تیوسولفوریک اسید | $H_2S_2O_3$ | ۰٫۳ | $۲٫۵\times۱۰^{-۲}$ | |
| تری‌کلرواستیک اسید | $Cl_3CCOOH$ | ۳ | | |
| یون تری‌متیل آمونیوم | $(CH_3)_3NH^+$ | $۱٫۵۸\times۱۰^{-۱۰}$ | | |

اکثر داده‌ها برای قدرت یونی صفر است (گرفته شده از:

A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1-6. New York: Plenum Press, 1974-1989.)

# پیوست ۳

## ثابتهای تشکیل در ۲۵°c

| لیگاند | کاتیون | $\log K_1$ | $\log K_2$ | $\log K_3$ | $\log K_4$ | قدرت یو… |
|---|---|---|---|---|---|---|
| استات | $Ag^+$ | ۰٫۷۳ | −۰٫۹ | | | ۰٫۰ |
| $(CH_3COO^-)$ | $Ca^{2+}$ | ۱٫۱۸ | | | ۰٫۰ | |
| | $Cd^{2+}$ | ۱٫۹۳ | ۱٫۲۲ | | | ۰٫۰ |
| | $Cu^{2+}$ | ۲٫۲۱ | ۱٫۴۲ | | | ۰٫۰ |
| | $Fe^{3+}$ | ۳٫۳۸* | ۳٫۱* | ۱٫۸* | | ۰٫۱ |
| | $Hg^{2+}$ | | $\log K_1K_2$ = ۸٫۴۵ | | ۰٫۰ | |
| | $Mg^{2+}$ | ۱٫۲۷ | | | | ۰٫۰ |
| | $Pb^{2+}$ | ۲٫۶۸ | ۱٫۴۰ | | | ۰٫۰ |
| آمونیاک | $Ag^+$ | ۳٫۳۱ | ۳٫۹۱ | | | ۰٫۰ |
| $(NH_3)$ | $Cd^{2+}$ | ۲٫۵۵ | ۲٫۰۱ | ۱٫۳۴ | ۰٫۸۴ | ۰٫۰ |
| | $Co^{2+}$ | ۱٫۹۹* | ۱٫۵۱ | ۰٫۹۳ | ۰٫۶۴ | ۰٫۰ |
| | | | $\log K_5$ = ۰٫۰۶ | $\log K_6$ = −۰٫۷۴ | | ۰٫۰ |
| | $Cu^{2+}$ | ۴٫۰۴ | ۳٫۴۳ | ۲٫۸۰ | ۱٫۴۸ | ۰٫۰ |
| | $Hg^{2+}$ | ۸٫۸ | ۸٫۶ | ۱٫۰ | ۰٫۷ | ۰٫۵ |
| | $Ni^{2+}$ | ۲٫۷۲ | ۲٫۱۷ | ۱٫۶۶ | ۱٫۱۲ | ۰٫۰ |
| | | | $\log K_5$ = ۰٫۶۷ | $\log K_6$ = −۰٫۰۳ | | ۰٫۰ |
| | $Zn^{2+}$ | ۲٫۲۱ | ۲٫۲۹ | ۲٫۳۶ | ۲٫۰۳ | ۰٫۰ |
| برمید | $Ag^+$ | | $Ag^+ + 2Br^- \rightleftharpoons AgBr_2^-$ | $\log K_1K_2$ = ۷٫۵ | | ۰٫۰ |
| $(Br^-)$ | $Hg^{2+}$ | ۹٫۰۰ | ۸٫۱ | ۲٫۳ | ۱٫۶ | ۰٫۵ |

| لیگاند | کاتیون | $\log K_1$ | $\log K_2$ | $\log K_3$ | $\log K_4$ | قدرت یونی |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Pb^{2+}$ | ۱٫۷۷ | | | | ۰٫۰ |
| کلرید | $Ag^+$ | | $Ag^+ + 2Cl^- \rightleftarrows AgCl_2^-$ | $\log K_1K_2$ = ۵٫۲۵ | | ۰٫۰ |
| $(Cl^-)$ | | | $AgCl_2^- + Cl^- \rightleftarrows AgCl_3^{2-}$ | $\log K_3$ = ۰٫۳۷ | | ۰٫۰ |
| | $Cu^+$ | | $Cu^+ + 2Cl^- \rightleftarrows CuCl_2^-$ | log = ۵٫۵* | | ۰٫۰ |
| | $Fe^{3+}$ | ۱٫۴۸ | ۰٫۶۵ | | | ۰٫۰ |
| | $Hg^{2+}$ | ۷٫۳۰ | ۶٫۷۰ | ۱٫۰ | ۰٫۶ | ۰٫۰ |
| | $Pb^{2+}$ | | $Pb^{2+} + 3Cl^- \rightleftarrows PbCl_3^-$ | $\log K_1K_2K_3$ = ۱٫۸ | | ۰٫۰ |
| | $Sn^{2+}$ | ۱٫۵۱ | ۰٫۷۴ | −۰٫۳ | −۰٫۵ | ۰٫۰ |
| سیانید | $Ag^+$ | | $Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^-$ | $\log K_1K_2$ = ۲۰٫۴۸ | | ۰٫۰ |
| $(CN^-)$ | $Cd^{2+}$ | ۶٫۰۱ | ۵٫۱۱ | ۴٫۵۳ | ۲٫۲۷ | ۰٫۰ |
| | $Hg^{2+}$ | ۱۷٫۰۰ | ۱۵٫۷۵ | ۳٫۵۶ | ۲٫۶۶ | ۰٫۰ |
| | $Ni^{2+}$ | | $Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows Ni(CN)_4^-$ | $\log K_1K_2K_3K_4$ = ۳۰٫۲۲ | | ۰٫۰ |
| | $Zn^{2+}$ | $\log K_1K_2$ = ۱۱٫۰۷ | | ۴٫۹۸ | ۴٫۵۷ | ۰٫۰ |
| EDTA | جدول ۱۴ـ۱ را ببینید. | | | | | |
| فلوئورید | $Al^{3+}$ | ۷٫۰ | ۵٫۶ | ۴٫۱ | ۲٫۴ | ۰٫۰ |
| $(F^-)$ | $Fe^{3+}$ | ۵٫۱۸ | ۳٫۸۹ | ۳٫۰۳ | | ۰٫۰ |
| هیدروکسید | $Al^{3+}$ | | $Al^{3+} + 4OH^- \rightleftarrows Al(OH)_4^-$ | $\log K_1K_2K_3K_4$ = ۳۳٫۴ | | ۰٫۰ |
| $(OH^-)$ | $Cd^{2+}$ | ۳٫۹ | ۳٫۸ | | | ۰٫۰ |
| | $Cu^{2+}$ | ۶٫۵ | | | | ۰٫۰ |
| | $Fe^{2+}$ | ۴٫۶ | | | | ۰٫۰ |
| | $Fe^{3+}$ | ۱۱٫۸۱ | ۱۱٫۵ | | | ۰٫۰ |
| | $Hg^{2+}$ | ۱۰٫۶۰ | ۱۱٫۲ | | | ۰٫۰ |
| | $Ni^{2+}$ | ۴٫۱ | ۴٫۹ | ۳ | | ۰٫۰ |
| | $Pb^{2+}$ | ۶٫۴ | $Pb^{2+} + 3OH^- \rightleftarrows Pb(OH)_3^-$ | $\log K_1K_2K_3$ = ۱۳٫۹ | | ۰٫۰ |
| | $Zn^{2+}$ | ۵٫۰ | $Zn^{2+} + 4OH^- \rightleftarrows Zn(OH)_4^{2-}$ | $\log K_1K_2K_3K_4$ = ۱۵٫۵ | | ۰٫۰ |
| یدید | $Cd^{2+}$ | ۲٫۲۸ | ۱٫۶۴ | ۱٫۰ | ۱٫۰ | ۰٫۰ |
| $(I^-)$ | $Cu^+$ | | $Cu^+ + 2I^- \rightleftarrows CuI_2^-$ | $\log K_1K_2$ = ۸٫۹ | | ۰٫۰ |

| لیگاند | کاتیون | $\log K_1$ | $\log K_2$ | $\log K_3$ | $\log K_4$ | قدرت یونی |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $Hg^{2+}$ | ۱۲٫۸۷ | ۱۰٫۹۵ | ۳٫۸ | ۲٫۲ | ۰٫۵ |
| | $Pb^{2+}$ | | $Pb^{2+} + 3I^- \rightleftarrows PbI_3^-$ | $\log K_1K_2K_3 =$ ۳٫۹ | | ۰٫۰ |
| | | | $Pb^{2+} + 4I^- \rightleftarrows PbI_4^{2-}$ | $\log K_1K_2K_3K_4 =$ ۴٫۵ | | ۰٫۰ |
| اکسالات | $Al^{3+}$ | ۵٫۹۷ | ۴٫۹۶ | ۵٫۰۴ | | ۰٫۱ |
| $(C_2O_4^{2-})$ | $Ca^{2+}$ | ۳٫۱۹ | | | | ۰٫۰ |
| | $Cd^{2+}$ | ۲٫۷۳ | ۱٫۴ | ۱٫۰ | | ۱٫۰ |
| | $Fe^{3+}$ | ۷٫۵۸ | ۶٫۲۳ | ۴٫۸ | | ۱٫۰ |
| | $Mg^{2+}$ | ۳٫۴۲(۱۸°C) | | | | |
| | $Pb^{2+}$ | ۴٫۲۰ | ۲٫۱۱ | | | ۱٫۰ |
| سولفات | $Al^{3+}$ | ۳٫۸۹ | | | | ۰٫۰ |
| $(SO_4^{2-})$ | $Ca^{2+}$ | ۲٫۱۳ | | | | ۰٫۰ |
| | $Cu^{2+}$ | ۲٫۳۴ | | | | ۰٫۰ |
| | $Fe^{3+}$ | ۴٫۰۴ | ۱٫۳۴ | | | ۰٫۰ |
| | $Mg^{2+}$ | ۲٫۲۳ | | | | ۰٫۰ |
| تیوسیانات | $Cd^{2+}$ | ۱٫۸۹ | ۰٫۸۹ | ۰٫۱ | | ۰٫۰ |
| $(SCN^-)$ | $Cu^+$ | | $Cu^+ + 3SCN^- \rightleftarrows Cu(SCN)_3^{2-}$ | $\log K_1K_2K_3 =$ ۱۱٫۶۰ | | ۰٫۰ |
| | $Fe^{3+}$ | ۳٫۰۲ | ۰٫۶۲* | | | ۰٫۰ |
| | $Hg^{2+}$ | $\log K_1K_2 =$ ۱۷٫۲۶ | | ۲٫۷ | ۱٫۸ | ۰٫۰ |
| | $Ni^{2+}$ | ۱٫۷۶ | | | | ۰٫۰ |
| تیوسولفات | $Ag^+$ | ۸٫۸۲* | ۴٫۷ | ۰٫۷ | | ۰٫۰ |
| $(S_2O_3^{2-})$ | $Cu^{2+}$ | $\log K_1K_2 =$ ۶٫۳ | | | | ۰٫۰ |
| | $Hg^{2+}$ | $\log K_1K_2 =$ ۲۹٫۲۳ | | ۱٫۴ | | ۰٫۰ |

* ۲۰°C

داده‌ها از:

A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical Stability Constants,* Vol. 3-6. New York: Plenum Press, 1974-1989.

# پیوست ۴

## برخی از پتانسیلهای استاندارد و فرمال الکترودها

| نیم‌واکنش | $E°$, V* | پتانسیل فرمال, V** |
|---|---|---|
| آلومینیم | | |
| $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$ | −۱ر۶۶۲ | |
| آنتیموان | | |
| $Sb_2O_5(s) + 6H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2SbO^+ + 3H_2O$ | +۰ر۵۸۱ | |
| آرسنیک | | |
| $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$ | +۰ر۵۵۹ | ۰ر۵۷۷ در ۱ M HCl، $HClO_4$ |
| باریم | | |
| $Ba^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ba(s)$ | −۲ر۹۰۶ | |
| بیسموت | | |
| $BiO^+ + 2H^+ + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + H_2O$ | +۰ر۳۲۰ | |
| $BiCl_4^- + 3e^- \rightleftharpoons Bi(s) + 4Cl^-$ | +۰ر۱۶ | |
| برم | | |
| $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ | +۱ر۰۶۵ | ۱ر۰۵ در ۴ M HCl |
| $Br_2(aq) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ | +۱ر۰۸۷** | |
| $BrO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2Br_2(l) + 3H_2O$ | +۱ر۵۲ | |
| $BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- \rightleftharpoons Br^- + 3H_2O$ | +۱ر۴۴ | |

| نیم‌واکنش | $E^\circ$, V* | پتانسیل فرمال, V** |
|---|---|---|
| کادمیم | | |
| $Cd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$ | −۰٫۴۰۳ | |
| کلسیم | | |
| $Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca(s)$ | −۲٫۸۶۶ | |
| کربن | | |
| $C_6H_4O_2$(کاینون) $+ 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons C_6H_4(OH)_2$ | +۰٫۶۹۹ | ۰٫۶۹۶ در ۱٫ M HCl، $HClO_4$، $H_2SO_4$ |
| $2CO_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$ | −۰٫۴۹ | |
| سریم | | |
| $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ | | +۱٫۷۰ در ۱ M $HClO_4$؛ ۱٫۶۱+ در ۱ M $HNO_3$؛ ۱٫۴۴+ در ۱ M $H_2SO_4$ |
| کلر | | |
| $Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ | +۱٫۳۵۹ | |
| $HClO + H^+ + e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2(g) + H_2O$ | +۱٫۶۳ | |
| $ClO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2Cl_2(g) + 3H_2O$ | +۱٫۴۷ | |
| کروم | | |
| $Cr^{3+} + e^- \rightleftharpoons Cr^{2+}$ | −۰٫۴۰۸ | |
| $Cr^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Cr(s)$ | −۰٫۷۴۴ | |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | +۱٫۳۳ | |
| کبالت | | |
| $Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co(s)$ | −۰٫۲۷۷ | |
| $Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$ | +۱٫۸۰۸ | |
| مس | | |
| $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ | +۰٫۳۳۷ | |
| $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ | +۰٫۱۵۳ | |

| نیم‌واکنش | $E°$, V* | پتانسیل فرمال ,V** |
|---|---|---|
| $Cu^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu(s)$ | +۰٫۵۲۱ | |
| $Cu^{2+} + I^{-} + e^{-} \rightleftharpoons CuI(s)$ | +۰٫۸۶ | |
| $CuI(s) + e^{-} \rightleftharpoons Cu(s) + I^{-}$ | −۰٫۱۸۵ | |
| فلوئور | | |
| $F_2(g) + 2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons 2HF(aq)$ | +۳٫۰۶ | |
| هیدروژن | | |
| $2H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons H_2(g)$ | ۰٫۰۰۰ | ۰٫۰۰۵− در ۱ M HCl، $HClO_4$ |
| ید | | |
| $I_2(s) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2I^{-}$ | +۰٫۵۳۵۵ | |
| $I_2(aq) + 2e^{-} \rightleftharpoons 2I^{-}$ | +۰٫۶۱۵*** | |
| $I_3^{-} + 2e^{-} \rightleftharpoons 3I^{-}$ | +۰٫۵۳۶ | |
| $ICl_2^{-} + e^{-} \rightleftharpoons 1/2I_2(s) + 2Cl^{-}$ | +۱٫۰۵۶ | |
| $IO_3^{-} + 6H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons 1/2I_2(s) + 3H_2O$ | +۱٫۱۹۶ | |
| $IO_3^{-} + 6H^{+} + 5e^{-} \rightleftharpoons 1/2I_2(aq) + 3H_2O$ | +۱٫۱۷۸*** | |
| $IO_3^{-} + 2Cl^{-} + 6H^{+} + 4e^{-} \rightleftharpoons ICl_2^{-} + 3H_2O$ | +۱٫۲۴ | |
| $H_5IO_6 + H^{+} + 2e^{-} \rightleftharpoons IO_3^{-} + 3H_2O$ | +۱٫۶۰۱ | |
| آهن | | |
| $Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe(s)$ | −۰٫۴۴۰ | |
| $Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | +۰٫۷۷۱ | ۰٫۷۰۰ در ۱ M HCl؛ ۰٫۷۳۲ در ۱ M $HClO_4$؛ ۰٫۶۸ در ۱ M $H_2SO_4$ |
| $Fe(CN)_6^{3-} + e^{-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | +۰٫۳۶ | ۰٫۷۱ در ۱ M HCl؛ ۰٫۷۲ در ۱ M $HClO_4$، $H_2SO_4$ |
| سرب | | |
| $Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb(s)$ | −۰٫۱۲۶ | ۰٫۱۴− در ۱ M $HClO_4$؛ ۰٫۲۹− در ۱ M $H_2SO_4$ |

| نیم‌واکنش | $E°$, V* | پتانسیل فرمال, V** |
|---|---|---|
| $PbO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$ | +۱٫۴۵۵ | |
| $PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$ | −۰٫۳۵۰ | |
| لیتیم | | |
| $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li(s)$ | −۳٫۰۴۵ | |
| منیزیم | | |
| $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$ | −۲٫۳۶۳ | |
| منگنز | | |
| $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn(s)$ | −۱٫۱۸۰ | |
| $Mn^{3+} + e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}$ | | ۱٫۵۱ در ۷٫۵ M $H_2SO_4$ |
| $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$ | +۱٫۲۳ | |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ | +۱٫۵۱ | |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$ | +۱٫۶۹۵ | |
| $MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$ | +۰٫۵۶۴ | |
| جیوه | | |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l)$ | +۰٫۷۸۸ | ۰٫۲۷۴ در ۱ M HCl؛ ۰٫۷۷۶ در ۱ M $HClO_4$؛ ۰٫۶۷۴ در ۱ M $H_2SO_4$ |
| $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ | +۰٫۹۲۰ | ۰٫۹۰۷ در ۱ M $HClO_4$ |
| $Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg(l)$ | +۰٫۸۵۴ | |
| $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + 2Cl^-$ | +۰٫۲۶۸ | ۰٫۲۴۴ در sat'd KCl؛ ۰٫۲۸۲ در ۱ M KCl؛ ۰٫۳۳۴ در ۰٫۱ M KCl |
| $Hg_2SO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg(l) + SO_4^{2-}$ | +۰٫۶۱۵ | |
| نیکل | | |
| $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$ | −۰٫۲۵۰ | |
| نیتروژن | | |

| نیم‌واکنش | $E°$, V* | پتانسیل فرمال, V** |
|---|---|---|
| $N_2(g) + 5H^+ + 4e^- \rightleftharpoons N_2H_5^+$ | −۰٫۲۳ | |
| $HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$ | +۱٫۰۰ | |
| $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ | +۰٫۹۴ | ۰٫۹۲ در ۱ M $HNO_3$ |
| اکسیژن | | |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | +۱٫۷۷۶ | |
| $HO_2^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 3OH^-$ | +۰٫۸۸ | |
| $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | +۱٫۲۲۹ | |
| $O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ | +۰٫۶۸۲ | |
| $O_3(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2(g) + H_2O$ | +۲٫۰۷ | |
| پالادیم | | |
| $Pd^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pd(s)$ | +۰٫۹۸۷ | |
| پلاتین | | |
| $PtCl_4^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons Pt(s) + 4Cl^-$ | +۰٫۷۳ | |
| $PtCl_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$ | +۰٫۶۸ | |
| پتاسیم | | |
| $K^+ + e^- \rightleftharpoons K(s)$ | −۲٫۹۲۵ | |
| سلنیم | | |
| $H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons Se(s) + 3H_2O$ | +۰٫۷۴۰ | |
| $SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SeO_3 + H_2O$ | +۱٫۱۵ | |
| نقره | | |
| $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$ | +۰٫۷۹۹ | ۰٫۲۲۸ در ۱ M HCl؛ ۰٫۷۹۲ در ۱ M $HClO_4$؛ ۰٫۷۷ در ۱ M $H_2SO_4$ |
| $AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$ | +۰٫۰۷۳ | |
| $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Cl^-$ | +۰٫۲۲۲ | ۰٫۲۲۸ در ۱ M KCl |
| $Ag(CN)_2^- + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2CN^-$ | −۰٫۳۱ | |

| نیم‌واکنش | $E^\circ$, V* | پتانسیل فرمال, V** |
|---|---|---|
| $Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Ag(s) + CrO_4^{2-}$ | +۰٫۴۴۶ | |
| $AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + I^-$ | −۰٫۱۵۱ | |
| $Ag(S_2O_3)_2^{3-} + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + 2S_2O_3^{2-}$ | +۰٫۰۱۷ | |
| سدیم | | |
| $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na(s)$ | −۲٫۷۱۴ | |
| گوگرد | | |
| $S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$ | +۰٫۱۴۱ | |
| $H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons S(s) + 3H_2O$ | +۰٫۴۵۰ | |
| $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2SO_3 + H_2O$ | +۰٫۱۷۲ | |
| $S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$ | +۰٫۰۸ | |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ | +۲٫۰۱ | |
| تالیم | | |
| $Tl^+ + e^- \rightleftharpoons Tl(s)$ | −۰٫۳۳۶ | −۰٫۵۵۱ در ۱ M HCl؛ −۰٫۳۳ در ۱ M $HClO_4$، $H_2SO_4$ |
| $Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$ | +۱٫۲۵ | ۰٫۷۷ در ۱ M HCl |
| قلع | | |
| $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$ | −۰٫۱۳۶ | −۰٫۱۶ در ۱ M $HClO_4$ |
| $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ | +۰٫۱۵۴ | ۰٫۱۴ در ۱ M HCl |
| تیتانیم | | |
| $Ti^{3+} + e^- \rightleftharpoons Ti^{2+}$ | −۰٫۳۶۹ | |
| $TiO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons Ti^{3+} + H_2O$ | +۰٫۰۹۹ | ۰٫۰۴ در ۱ M $H_2SO_4$ |
| اورانیم | | |
| $UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons U^{4+} + 2H_2O$ | +۰٫۳۳۴ | |
| وانادیم | | |
| $V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$ | −۰٫۲۵۶ | −۰٫۲۱ در ۱ M $HClO_4$ |

| نیم‌واکنش | $E°$, V* | پتانسیل فرمال, V** |
|---|---|---|
| $VO^{2+} + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$ | ۰٫۳۵۹+ | |
| $V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$ | ۱٫۰۰+ | ۱٫۰۲ در ۱ M HCl، $HClO_4$ |
| روی | | |
| $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ | ۰٫۷۶۳− | |

* G. Milazzo, S. Caroli, and V. K. Sharma, *Tables of Standard Electrode Potentials.* London: Wiley, 1978.

** E. H. Swift and E. A. Butler, *Quantitative Measurements and Chemical Equilibria.* New York: Freeman, 1972.

*** این پتانسیلها فرضی‌اند، زیرا مربوط به محلولهایی‌اند که ۱٫۰۰ M نسبت به $Br_2$ یا $I_2$ هستند. انحلالپذیری این دو جسم در ۲۵°C به ترتیب ۰٫۱۸M و ۰٫۰۰۲۰ M است. در محلولهای سیرشدهٔ حاوی اضافی $Br_2(l)$، یا $I_2(s)$، پتانسیلهای استاندارد برای نیم‌واکنش $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ یا $I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ باید به‌کار برده شود. در مقابل، در غلظتهای $Br_2$ و $I_2$ کمتر از سیرشدگی، این پتانسیلهای الکترودی فرضی باید به‌کار گرفته شوند.

# پیوست ۵

## استفاده از اعدادنمایی و لگاریتم

دانشمندان اغلب لازم (یا مناسب) می‌دانند نمادنمایی را برای بیان داده‌های عددی به‌کار برند.

### نمادنمایی

نما برای تشریح فرایند با ضرب یا تقسیم مکرر به‌کار می‌رود مثلاً، $۳^۵$ یعنی،

$$۳ \times ۳ \times ۳ \times ۳ \times ۳ = ۳^۵ = ۲۴۳$$

توان ۵ نمایی عدد (یا پایهٔ) ۳ است؛ لذا، ۳ به توان پنج برابر ۲۴۳ است.
نمای منفی نشانگر تقسیم مکرر است. مثلاً، $۳^{-۵}$ یعنی،

$$\frac{۱}{۳} \times \frac{۱}{۳} \times \frac{۱}{۳} \times \frac{۱}{۳} \times \frac{۱}{۳} \times = ۳^{-۵} = ۰٫۰۰۴۱۲$$

توجه کنید که تغییر علامت نما، عکس عدد را به دست می‌دهد. یعنی

$$۳^{-۵} = \frac{۱}{۳^۵} = \frac{۱}{۲۴۳} = ۰٫۰۰۴۱۲$$

شایان توجه است که هر عددی به توان یک، خود عدد است و هر عددی به توان صفر مقداری برابر ۱ دارد. مثلاً،

$$۴^۱ = ۴$$

$$۴^۰ = ۱$$

$$۶۷^۰ = ۱$$

### نمادهای کسری

نمای کسری نشانگر فرایند استخراج ریشهٔ یک عدد است. ریشهٔ پنجم ۲۴۳ برابر ۳ است؛ این فرایند به صورت نمایی چنین بیان می‌شود

$$(۲۴۳)^{۱/۵} = ۳$$

مثالهای دیگر عبارت‌اند از

$$۲۵^{۱/۲} = ۵$$

$$۲۵^{-۱/۲} = \frac{۱}{۲۵^{۱/۲}} = \frac{۱}{۵}$$

### ترکیب اعدادنمایی در ضرب و تقسیم

ضرب و تقسیم اعدادنمایی که پایهٔ یکسانی دارند با جمع و تفریق‌کردن نماها انجام می‌شود. مثلاً

$$۳^{۳} \times ۳^{۲} = (۳ \times ۳ \times ۳)\ (۳ \times ۳) = ۳^{(۳+۲)} = ۳^{۵} = ۲۴۳$$

$$۳^{۴} \times ۳^{-۲} \times ۳^{۰} = (۳ \times ۳ \times ۳ \times ۳)\left(\frac{۱}{۳} \times \frac{۱}{۳}\right) \times ۱ = ۳^{(۴-۲+۰)} = ۳^{۲} = ۹$$

$$\frac{۵^{۴}}{۵^{۲}} = \frac{۵ \times ۵ \times ۵ \times ۵}{۵ \times ۵} = ۵^{(۴-۲)} = ۵^{۲} = ۲۵$$

$$\frac{۲^{۳}}{۲^{-۱}} = \frac{۲ \times ۲ \times ۲}{۱/۲} = ۲^{۴} = ۱۶$$

توجه کنید که در معادلهٔ آخری نما با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$۳ - (-۱) = ۳ + ۱ = ۴$$

### استخراج ریشهٔ یک عددنمایی

برای به دست آوردن ریشهٔ یک عددنمایی، نما را بر ریشهٔ مورد نظر تقسیم می‌کنند. لذا،

$$(۵^{۴})^{۱/۲} = (۵ \times ۵ \times ۵ \times ۵)^{۱/۲} = ۵^{(۴/۲)} = ۵^{۲} = ۲۵$$

$$(۱۰^{-۸})^{۱/۴} = ۱۰^{(-۸/۴)} = ۱۰^{-۲}$$

$$(۱۰^{۹})^{۱/۲} = ۱۰^{(۹/۲)} = ۱۰^{۴٫۵}$$

## استفاده از نماها در نمادگذاری علمی

دانشمندان و مهندسین اغلب باید اعداد خیلی بزرگ یا خیلی کوچکی راکه برای آنها معمولاً نمادگذاری اعشاری مشکل یا غیرممکن است به‌کار ببرند. مثلاً، بیان عدد آووگادرو در نماد اعشاری به ۲۱ صفر بعد از عدد ۶۰۲ نیاز دارد. در نمادگذاری علمی عدد به صورت ضرب دو عدد، یکی برحسب نماد اعشاری و دیگری به صورت توانی از ۱۰ نوشته می‌شود. عدد آووگادرو به صورت $6.02 \times 10^{23}$ نوشته می‌شود. مثالهای دیگر عبارت‌اند از

$$4.32 \times 10^{3} = 4.32 \times 10 \times 10 \times 10 = 4320$$

$$4.32 \times 10^{-3} = 4.32 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 0.00432$$

$$0.002002 = 2.002 \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} \times \frac{1}{10} = 2.002 \times 10^{-3}$$

$$375 = 3.75 \times 10 \times 10 = 3.75 \times 10^{2}$$

توجه کنید که نماد علمی برای یک عدد را می‌توان به هر یک از چند شکل هم‌ارز بیان کرد. لذا

$$4.32 \times 10^{3} = 43.2 \times 10^{2} = 432 \times 10^{1} = 0.432 \times 10^{4} = 0.0432 \times 10^{5}$$

عدد در نما برابر تعداد مواضعی است که ممیز باید جابه‌جا شود تا در عددی از نماد علمی به نماد اعشاری خالص تبدیل شود. جابه‌جاکردن ممیز به طرف راست اگر نما مثبت و به طرف چپ اگر منفی باشد. فرایند را هنگامی‌که اعداد اعشاری به نماد علمی تبدیل می‌شوند برعکس کنید.

## عملهای حسابی با نمادگذاری علمی

استفاده از نمادگذاری علمی برای جلوگیری از خطاهای اعشاری در محاسبات حسابی مفید است. چند مثال در زیر می‌آید.

### ضرب

در اینجا، قسمتهای اعشاری اعداد ضرب و نماها جمع می‌شوند؛ لذا

$$420{,}000 \times 0.0300 = (4.20 \times 10^{5})(3.00 \times 10^{-2})$$
$$= 12.60 \times 10^{3} = 1.26 \times 10^{4}$$

$$0.0060 \times 0.000020 = 6.0 \times 10^{-3} \times 2.0 \times 10^{-5}$$
$$= 12 \times 10^{-8} = 1.2 \times 10^{-7}$$

### تقسیم

در اینجا، قسمتهای اعشاری اعداد را تقسیم کنید؛ نمای در مخرج را از نمای در صورت تفریق کنید. مثلاً

$$\frac{۰ر۰۱۵}{۵۰۰۰} = \frac{۱۵ \times ۱۰^{-۳}}{۵ \times ۱۰^{۳}} = ۳ر۰ \times ۱۰^{-۶}$$

### جمع و تفریق

برای جمع یا تفریق‌کردن در نمادگذاری علمی، تمام اعداد را برحسب توان مشترک ۱۰ بیان کنید. سپس قسمتهای اعشاری را برحسب مورد جمع یا تفریق کنید. لذا

$$\begin{aligned} &۲ر۰۰ \times ۱۰^{-۱۱} + ۴ر۰۰ \times ۱۰^{-۱۲} - ۳ر۰۰ \times ۱۰^{-۱۰} \\ &= ۲ر۰۰ \times ۱۰^{-۱۱} + ۰ر۴۰۰ \times ۱۰^{-۱۱} - ۳۰ر۰ \times ۱۰^{-۱۱} = \\ &= -۲۷ر۶ \times ۱۰^{-۱۱} = -۲ر۷۶ \times ۱۰^{-۱۰} \end{aligned}$$

### به توان‌رساندن عددی که برحسب نما نوشته شده است

در اینجا، هر قسمت عدد را به‌طور جداگانه به‌توان برسانید. مثلاً،

$$\begin{aligned} (۲ \times ۱۰^{-۳})^{۴} &= (۲ر۰)^{۴} \times (۱۰^{-۳})^{۴} = ۱۶ \times ۱۰^{-(۳\times۴)} \\ &= ۱۶ \times ۱۰^{-۱۲} = ۱ر۶ \times ۱۰^{-۱۱} \ . \end{aligned}$$

### استخراج ریشهٔ عددی که برحسب نماد نمایی نوشته شده است

در اینجا، عدد را طوری بنویسید که نماد ۱۰ بر ریشه تقسیم‌پذیر باشد. لذا،

$$\begin{aligned} (۴ر۰ \times ۱۰^{-۵})^{۱/۳} &= \sqrt[۳]{۴۰ \times ۱۰^{-۶}} = \sqrt[۳]{۴۰} \times \sqrt[۳]{۱۰^{-۶}} = \\ &= ۳ر۴ \times ۱۰^{-۲} \end{aligned}$$

## لگاریتم

در این بحث فرض می‌کنیم که مثلاً یک ماشین حساب الکترونیکی برای به دست‌آوردن لگاریتم و آنتی لگاریتم در اختیار دارید. مع‌ذالک، بهتر این است که ابتدا شما لگاریتم و همچنین برخی از خواص آن‌را بدانید. بحثی که در زیر می‌آید این اطلاعات را در اختیار می‌گذارد.

لگاریتم (یا log) یک عدد، توانی است که عدد پایه‌ای (اغلب ۱۰) باید به این توان رسانده شود تا عدد مورد نظر را به دست دهد. لذا، لگاریتم پایهٔ ده، نمادی از پایهٔ ۱۰ است. با توجه به بحث در بندهای قبلی در ارتباط با اعداد نمایی، می‌توان نتیجه‌گیریهای زیر را نسبت به لگاریتم را انجام داد:

۱ـ لگاریتم حاصلضرب، برابر مجموع لگاریتم اعداد منفرد در حاصلضرب است.

$$\log (۱۰۰ \times ۱۰۰۰) = \log ۱۰^{۲} + \log ۱۰^{۳} = ۲ + ۳ = ۵$$

۲ـ لگاریتم خارج‌قسمت، تفاوت بین لگاریتم اعداد منفرد است.

$$\log (۱۰۰ / ۱۰۰۰) = \log ۱۰^{۲} - \log ۱۰^{۳} = ۲ - ۳ = -۱$$

۳ـ لگاریتم یک عدد به‌توانی، برابر لگاریتم آن عدد ضربدر آن توان است.

$$\log (۱۰۰۰)^{۲} = ۲ \times \log ۱۰^{۳} = ۲ \times ۳ = ۶^{-}(-)-$$

$$\log (۰٫۰۱)^{۶} = ۶ \times \log ۱۰^{-۲} = ۶ \times (-۲) = -۱۲$$

۴ـ لگاریتم ریشهٔ یک عدد برابر لگاریتم آن عدد تقسیم بر ریشه است.

$$\log (۱۰۰۰)^{۱/۳} = \frac{۱}{۳} \times \log ۱۰^{۳} = \frac{۱}{۳} \times ۳ = ۱$$

دو مثال زیر نشان می‌دهند که لگاریتم یک عدد برابر مجموع دو قسمت است، یک مشخصه که در طرف چپ ممیز و یک جزء *اعشاری* که در طرف راست ممیز قرار دارند. مشخصه، لگاریتم ۱۰ به توانی است و برای نشان‌دادن مکان ممیز در عدد اصلی هنگامی‌که آن عدد برحسب نماد اعشاری بیان شود، به‌کار می‌رود. جزء اعشاری، لگاریتم عددی در گسترهٔ بین ۰٫۰۰ و ۹٫۹۹ است.

$$\log ۴۰ \times ۱۰^{۲۰} = \log ۴٫۰ \times ۱۰^{۲۱} = \log ۴٫۰ + \log ۱۰^{۲۱}$$
$$= ۰٫۶۰ + ۲۱ = ۲۱٫۶۰$$
$$\log ۲٫۰ \times ۱۰^{-۶} = \log ۲٫۰ + \log ۱۰^{-۶} = ۰٫۳۰ + (-۶) = -۵٫۷۰$$

# پیوست ۶

## روش کمترین توانهای دوم برای استخراج منحنیهای درجه‌بندی

هنگامی‌که روش کمترین توانهای دوم برای تولید یک منحنی درجه‌بندی خطی به‌کار گرفته می‌شود، دو فرض مورد نیاز است. فرض اول این است که در حقیقت یک رابطهٔ خطی بین متغیر اندازه‌گیری شده ($y$) و غلظت آنالیت ($x$) وجود دارد. این رابطه به طریق ریاضی به صورت زیر بیان می‌شود

$$y = mx + b$$

که $b$ عرض از مبدأ $y$ (مقدار $y$ موقعی که $x$ صفر است) و $m$ شیب خط است (شکل ۵ـ۵ را ببینید). همچنین فرض می‌کنیم که هر انحرافی از نقاط منفرد از خط مستقیم، از خطای در *اندازه‌گیری* ناشی می‌شود. یعنی، باید فرض کنیم که هیچ‌گونه خطایی در مقادیر $x$ نقاط وجود ندارد. مثلاً، برای یک منحنی درجه‌بندی، فرض می‌کنیم که غلظتهای واقعی استانداردها بر مبنای روشی که تهیه شده‌اند، معلوم‌اند. هر دوی این فرضها، برای اکثر روشهای تجزیه‌ای مناسب است.

همان‌طور که در شکل ۵ـ۴ نشان داده شده است، انحراف عمودی هر نقطه از خط مستقیم، *باقیمانده* نامیده می‌شود. خط حاصل از روش کمترین توانهای دوم، خطی است که مجموع توانهای دوم باقیماندهٔ تمام نقاط را به حداقل می‌رساند. این روش علاوه بر اینکه بهترین تطابق را بین نقاط تجربی و خط مستقیم فراهم می‌کند، انحرافات استاندارد برای $m$ و $b$ را در اختیار می‌گذارد [۱].

به منظور سادگی، سه کمیت $S_{xx}$، $S_{yy}$ و $S_{xy}$ را به صورت زیر تعریف می‌کنیم:

$$S_{xx} = \Sigma(x_i - \bar{x})^2 = \Sigma x_i^2 - \frac{(\Sigma x_i)^2}{N} \qquad \text{(الف ۶-۱)}$$

$$S_{yy} = \Sigma(y_i - \bar{y})^۲ = \Sigma y_i^۲ - \frac{(\Sigma y_i)^۲}{N}$$ (الف ۶-۲)

$$S_{xy} = \Sigma(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}) = \Sigma x_i y_i - \frac{\Sigma x_i \, \Sigma y_i}{N}$$ (الف ۶-۳)

که $x_i$ و $y_i$ زوجهای منفرد داده‌ها برای $x$ و $y$، $N$ تعداد زوج داده‌های به‌کار رفته در تهیه منحنی درجه‌بندی، و $\bar{x}$ و $\bar{y}$ مقادیر میانگین برای متغیرهاست، یعنی،

$$\bar{x} = \frac{\Sigma x_i}{N} \qquad \text{و} \qquad \bar{y} = \frac{\Sigma y_i}{N}$$

توجه داشته باشید که $S_{xx}$ و $S_{yy}$ مجموع توانهای دوم انحرافات از میانگین برای مقادیر منفرد $x$ و $y$ هستند. هنگامی‌که یک ماشین‌حساب دستی مورد استفاده قرار گیرد، به‌کاربردن روابط هم‌ارز نشان داده شده در سمت راست معادلات الف ۶-۱ تا الف ۶-۳ آسانترند.

شش کمیت مفید را می‌توان از $S_{xx}$، $S_{yy}$، $S_{xy}$، $\bar{x}$ و $\bar{y}$ استخراج کرد.

۱- شیب خط $m$:

$$m = S_{xy}/S_{xx}$$ (الف ۶-۴)

۲- عرض از مبدأ $b$:

$$b = \bar{y} - m\bar{x}$$ (الف ۶-۵)

۳- انحراف استاندارد حول رگرسیون $S_r$ :

$$S_r = \sqrt{\frac{S_{yy}/m^2 S_{xx}}{N-2}}$$ (الف ۶-۶)

۴- انحراف استاندارد شیب $S_m$:

$$S_m = \sqrt{S_r^۲/S_{xx}}$$ (الف ۶-۷)

۵- انحراف استاندارد عرض از مبدأ $s_b$:

$$s_b = s_r \sqrt{\frac{\Sigma x_i^۲}{N\Sigma x_i^۲ - (\Sigma x_i)^۲}} = s_r \sqrt{\frac{۱}{N - (\Sigma x_i)^۲/\Sigma x_i^۲}}$$ (الف ۶-۸)

۶- انحراف استاندارد برای نتایج به دست آمده از منحنی درجه‌بندی $s_c$:

$$s_c = \frac{s_r}{m}\sqrt{\frac{۱}{M} + \frac{۱}{N} + \frac{(\overline{y}_c - \overline{y})^2}{m^2 S_{xx}}} \qquad \text{(الف ۶ـ۹)}$$

معادله الف ۶ـ۹ روشی را برای محاسبه انحراف استاندارد میانگین $\overline{y}_c$ مجموعه‌ای از $M$ تجزیهٔ تکراری مجهولها، هنگامی‌که یک منحنی درجه‌بندی شامل $N$ نقطه به‌کار گرفته می‌شود، در اختیار قرار می‌دهد؛ به خاطر آورید که $\overline{y}$ مقدار میانگین $y$ برای $N$ دادهٔ درجه‌بندی است.

انحراف استاندارد حول رگرسیون $S_r$ (معادلهٔ الف ۶ـ۶) انحراف استاندارد $Y$ است، هنگامی که انحرافها نه از میانگین $Y$ (به طوری که معمول است)، بلکه از خط مستقیم به دست آمده، اندازه‌گیری شوند:

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum_{i=۱}^{N} [y - (b + mx_i)^2]}{N - ۲}} \qquad \text{(الف ۶ـ۱۰)}$$

در این معادله، تعداد درجات آزادی $N - ۲$ است، زیرا یک درجه در محاسبه $m$ و یکی در تعیین $b$ تلف می‌شود.

## مثال الف ۶ـ۱

تجزیهٔ کمترین توانهای دوم را بر روی داده‌های تجربی داده شده در دو ستون اول جدول الف ۶ـ۱ و رسم‌شده در شکل ۵ـ۴ انجام دهید.

ستونهای ۳، ۴ و ۵ جدول شامل مقادیر محاسبه‌شده برای $x_i^2$، $y_i^2$، $x_iy_i$ هستند و مجموع آنها به صورت آخرین قلم در هر ستون ظاهر می‌شود. توجه کنید که تعداد ارقام واردشده در مقادیر محاسبه‌شده باید *ماکسیمم مجاز توسط ماشین‌حساب یا رایانه* باشد، یعنی *گردکردن نباید تا هنگامی‌که محاسبه کامل می‌شود، انجام گیرد.*

حال با جایگزینی در معادله‌های الف ۶ـ۱، الف ۶ـ۲ و الف ۶ـ۳ خواهیم داشت

$$S_{xx} = \Sigma x_i^۲ - (\Sigma x_i^۲)^۲/N = ۶٫۹۰۲۰۱ - (۵٫۳۶۵)^۲/۵ = ۱٫۱۴۵۳۶$$

$$S_{yy} = \Sigma y_i^۲ - (\Sigma y_i^۲)^۲/N = ۳۶٫۳۷۷۵ - (۱۲٫۵۱)^۲/۵ = ۵٫۰۷۷۴۸$$

$$S_{xy} = \Sigma x_iy_i - \Sigma x_i\,\Sigma y_i/N = ۱۵٫۸۱۹۹۲ - ۵٫۳۶۵ \times ۱۲٫۵۱/۵ = ۲٫۳۹۶۶۹$$

با جایگزینی این کمیتها در معادله‌های الف ۶ـ۴ و الف ۶ـ۵ خواهیم داشت

$$m = ۲٫۳۹۶۶۹ / ۱٫۱۴۵۳۶ = ۲٫۰۹۲۵ = ۲٫۰۹$$

**جدول الف ۶ـ۱** داده‌های درجه‌بندی یک روش کروماتوگرافی برای تعیین ایـزواکـتان در یک مخلوط هیدروکربنی

| درصد مولی ایزواکتان، $x_i$ | سطح پیک، $y_i$ | $x_i^۲$ | $y_i^۲$ | $x_i\, y_i$ |
|---|---|---|---|---|
| ۰٫۳۵۲ | ۱٫۰۹ | ۰٫۱۲۳۹۰ | ۱٫۱۸۸۱ | ۰٫۳۸۳۶۸ |
| ۰٫۸۰۳ | ۱٫۷۸ | ۰٫۶۴۴۸۱ | ۳٫۱۶۸۴ | ۱٫۴۲۹۳۴ |
| ۱٫۰۸ | ۲٫۶۰ | ۱٫۱۶۶۴۰ | ۶٫۷۶۰۰ | ۲٫۸۰۸۰۰ |
| ۱٫۳۸ | ۳٫۰۳ | ۱٫۹۰۴۴۰ | ۹٫۱۸۰۹ | ۴٫۱۸۱۴۰ |
| ۱٫۷۵ | ۴٫۰۱ | ۳٫۰۶۲۵۰ | ۱۶٫۰۸۰۱ | ۷٫۰۱۷۵۰ |
| ۵٫۳۶۵ | ۱۲٫۵۱ | ۶٫۹۰۲۰۱ | ۳۶٫۳۷۷۵ | ۱۵٫۸۱۹۹۲ |

$$b = \frac{۱۲٫۵۱}{۵} - ۲٫۰۹۲۵ \times \frac{۵٫۳۶۵}{۵} = ۰٫۲۵۶۷ = ۰٫۲۶$$

بنابراین، معادله برای خط کمترین توانهای دوم چنین است

$$y = ۲٫۰۹x + ۰٫۲۶ \qquad \text{(الف ۶ـ۱۱)}$$

با جایگزینی در معادله الف ۶ـ۶، انحراف استاندارد حول رگرسیون به دست می‌آید

$$s_r = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^۲\, S_{xx}}{N - ۲}} = \sqrt{\frac{۵٫۰۷۷۴۸ - (۲٫۰۹۲۵)^۲ \times ۱٫۱۴۵۳۶}{۵ - ۲}}$$

$$= ۰٫۱۴۴ = ۰٫۱۴$$

و جایگزینی در معادله الف ۶ـ۷ انحراف استاندارد شیب را به دست می‌دهد:

$$s_m = \sqrt{s_r^۲ / S_{xx}} = \sqrt{(۰٫۱۴۴^۲) / ۱٫۱۴۵۳۶} = ۰٫۱۳$$

سرانجام، انحراف استاندارد عرض از مبدأ را با استفاده از معادله الف ۶ـ۸ پیدا می‌کنیم.

$$s_b = ۰٫۱۴۴\sqrt{\frac{۱}{۵ - (۵٫۳۶۵)^۲ / ۶٫۹۰۲۰۱}} = ۰٫۱۶$$

**مثال الف ۶ـ۲**

منحنی درجه‌بندی به دست آمده در مثال الف ۶ـ۱، برای تعیین ایزواکتان به وسیلهٔ کروماتوگرافی در یک مخلوط هیدروکربنی به‌کار گرفته شد. مساحت پیک ۲٫۶۵ به دست آمد. درصد مولی ایزواکتان و انحراف استاندارد برای نتایج را، در صورتی‌که مساحت (الف) نتیجه یک اندازه‌گیری، و (ب) میانگین چهار اندازه‌گیری باشد، محاسبه کنید.

در هر حالت، جایگزینی در معادله الف ۶ـ۱۱ و نوآرایی خواهیم داشت

$$x = \frac{y - ۰٫۲۶}{۲٫۰۹} = \frac{۲٫۶۵ - ۰٫۲۶}{۲٫۰۹} = ۱٫۱۴ \text{ mol } \%$$

(الف) با جایگزینی در معادله الف ۶ـ۹، خواهیم داشت

$$s_c = \frac{۰٫۱۴}{۲٫۰۹}\sqrt{\frac{۱}{۱} + \frac{۱}{۵} + \frac{(۲٫۶۵ - ۱۲٫۵۱/۵)^۲}{(۲٫۰۹)^۲ \times ۱٫۱۴۵}} = ۰٫۰۷ \text{ mol } \%$$

(ب) برای میانگین چهار اندازه‌گیری

$$s_c = \frac{۰٫۱۴}{۲٫۰۹}\sqrt{\frac{۱}{۴} + \frac{۱}{۵} + \frac{(۲٫۶۵ - ۱۲٫۵۱/۵)^۲}{(۲٫۰۹)^۲ \times ۱٫۱۴۵}} = ۰٫۰۴ \text{ mol } \%$$

**مرجع**

1. R. L. Anderson, *Practical Statistics for Analytical Chemists,* pp. 89-121. New York: Van Nostrand- Reinhold, 1987.

# پیوست ۷

## محاسبات حجم‌سنجی با استفاده از نرمالیته و وزن هم‌ارز

*نرمالیته* یک محلول، تعداد هم‌ارزهای ماده حل‌شده موجود در ۱ L محلول یا تعداد میلی‌هم‌ارزها در ۱ mL را بیان می‌کند. هم‌ارز و میلی‌هم‌ارز، مشابه مول و میلی‌مول، واحدهایی برای توصیف مقدار یک گونهٔ شیمیایی‌اند. به هرحال، نرمالیته به نحوی تعریف می‌شود که در نقطه هم‌ارزی هر تیتراسیون می‌توان گفت

(الف ۷-۱)

تعداد میلی‌هم‌ارزهای واکنشگر استاندارد اضافه‌شده = تعداد میلی‌هم‌ارزهای آنالیت موجود

یا

(الف ۷-۲)　　تعداد هم‌ارزهای واکنشگر استاندارد اضافه‌شده = تعداد هم‌ارزهای آنالیت موجود

در نتیجه، نسبتهای استوکیومتری مانند آنچه که در بخش ۹ ج-۳ شرح دادیم، نباید هر زمان که یک محاسبهٔ حجم‌سنجی را انجام می‌دهیم به دست آورد. در عوض، استوکیومتری را به طریقی که وزن هم‌ارز یا میلی‌هم‌ارزی تعریف می‌شود، در نظر می‌گیریم.

### تعریف هم‌ارز و میلی‌هم‌ارز

برخلاف مول، مقدار ماده موجود در یک هم‌ارز می‌تواند از واکنشی به واکنش دیگر، تغییر کند. در نتیجه، وزن یک هم‌ارز از یک ترکیب را هرگز *نمی‌توان بدون مراجعه به واکنش شیمیایی* که ترکیب مستقیماً یا به طور غیرمستقیم در آن یک شرکت‌کننده است، محاسبه کرد. به طور مشابه، نرمالیته یک محلول را هرگز نمی‌توان بدون *اطلاع از چگونگی استفاده از محلول*، مشخص کرد.

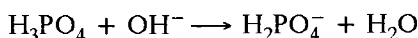
## وزن هم‌ارز در واکنش خنثی‌شدن

وزن هم‌ارز از ماده‌ای که در یک واکنش خنثی‌شدن شرکت می‌کند، برابر مقداری از ماده (مولکول، یون یا زوج یون مانند NaOH) است که در *آن واکنش* با ۱ مول هیدروژن واکنش می‌دهد یا آن را تولید می‌کند.* یک میلی‌هم‌ارز به‌سادگی ۰٫۰۰۱/۱ یک هم‌ارز است.

رابطهٔ بین وزن هم‌ارز (eqw) و جرم مولی ($\mathscr{M}$) برای اسیدها یا بازهای قوی و برای اسیدها یا بازهای دیگری که حاوی یک یون هیدروژن یا هیدروکسید واکنش‌پذیر منفردند، سر راست است. مثلاً، وزن هم‌ارز پتاسیم هیدروکسید، هیدروکلریک اسید و استیک اسید معادل جرم مولی آنهاست، زیرا هر یک از آنها تنها یک یون هیدروژن یا یون هیدروکسید واکنش‌پذیر منفرد دارد. باریم هیدروکسید که دو یون هیدروکسید یکسان دارد، در هر واکنش باز / اسید با دو یون هیدروژن واکنش می‌دهد و وزن هم‌ارز آن نصف جرم مولی آن است:

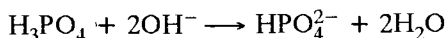
$$\text{eqw Ba(OH)}_2 = \frac{\mathscr{M}_{\text{Ba(OH)}_2}}{۲}$$

وضعیت برای اسیدها یا بازهایی که دو یا تعداد بیشتری یونهای هیدروژن یا هیدروکسید واکنش‌پذیر با تمایلات متفاوتی برای تفکیک دارند، پیچیده‌تر می‌شود. مثلاً، با شناساگرهای معین، فقط اولین پروتون از سه پروتون فسفریک اسید تیتر می‌شود:



$$H_3PO_4 + OH^- \longrightarrow H_2PO_4^- + H_2O$$

با برخی شناساگرهای دیگر، تغییر رنگ تنها پس از اینکه دو یون هیدروژن واکنش دهند، تحقق می‌یابد:



$$H_3PO_4 + 2OH^- \longrightarrow HPO_4^{2-} + 2H_2O$$

برای تیتراسیون شامل واکنش اول، وزن هم‌ارز فسفریک‌اسید معادل جرم مولی است؛ برای دومی، وزن هم‌ارز نصف جرم مولی است. (از آنجا که تیترکردن سومین پروتون عملی نیست، معمولاً با وزن هم‌ارزی که یک‌سوم جرم مولی $H_3PO_4$ است، برخورد نمی‌کنیم.) در صورتی‌که ندانیم کدام‌یک از این واکنشها درگیر است تعریف خالی از ابهامی از وزن هم‌ارزی برای فسفریک اسید *نمی‌توان ارائه* کرد.

---

* تعریف دیگری که توسط انجمن بین‌المللی شیمی محض و کاربردی پیشنهاد شده است به شرح زیر است: یک هم‌ارز «مقداری از ماده است که در یک واکنش معین، مقداری از هیدروژن را که با ۳ g از ۱۲ـ کربن در متان $^{12}CH_4$ ترکیب می‌شود، آزاد می‌کند یا جایگزین آن می‌شود» [مرجع ۱ را ببینید]. این تعریف برای اسیدها به‌کار می‌رود. برای انواع دیگر واکنشها و واکنشگرها، مقدار هیدروژن عبارت از مقداری است که می‌تواند توسط مقدار هم‌ارز از یونهای هیدروکسید، الکترونها یا کاتیونها جایگزین شود. واکنشی که تعریف برای آن به‌کار برده می‌شود باید مشخص باشد.

### وزن هم‌ارز در واکنشهای اکسایش ـ کاهش

وزن هم‌ارز یک مادهٔ شرکت‌کننده در یک واکنش اکسایش ـ کاهش عبارت است از مقداری از آن که به طور مستقیم یا غیرمستقیم ۱ مول الکترون را مصرف یا تولید کند. مقدار عددی وزن هم‌ارز به‌سهولت از تقسیم جرم مولی مادهٔ مورد نظر به تغییر عدد اکسایش آن ماده در واکنش تعیین می‌شود. مثلاً، اکسایش یون اکسالات با یون پرمنگنات را درنظر بگیرید:

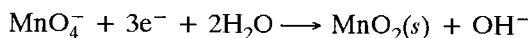


$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O \qquad \text{(الف ۷-۳)}$$

در این واکنش، تغییر عدد اکسایش منگنز ۵ است زیرا عنصر از حالت ۷+ به ۲+ می‌رود؛ بنابراین وزن هم‌ارز $MnO_4^-$ و $Mn^{2+}$ یک پنجم جرم مولی آنهاست. هر اتم کربن در یون اکسالات از حالت ۳+ به ۴+ اکسید می‌شود که به تولید دو الکترون توسط آن گونه منجر می‌گردد. بنابراین، وزن هم‌ارز سدیم اکسالات نصف جرم مولی آن است. همچنین امکان تعیین وزن هم‌ارز برای کربن دیوکسید تولیدشده توسط واکنش وجود دارد. از آنجا که این مولکول تنها یک اتم کربن منفرد دارد و نظر به اینکه کربن متحمل تغییر عدد اکسایش ۱ می‌شود، جرم مولی و وزن هم‌ارز این دو برابر است.

شایان توجه است که در ارزیابی وزن هم‌ارز یک ماده، *فقط* تغییر عدد اکسایش آن طی تیتراسیون درنظر گرفته می‌شود. مثلاً، فرض کنید درنظر است منگنز موجود در یک نمونهٔ حاوی $Mn_2O_3$ با تیتراسیون براساس واکنش داده شده در معادله الف ۷-۳ تعیین شود. این حقیقت که عدد اکسایش هر اتم منگنز در $Mn_2O_3$ برابر ۳+ است، نقشی در تعیین وزن هم‌ارز ندارد. یعنی، باید فرض کنیم تمام منگنز قبل از اینکه تیتراسیون شروع شود، با عملکرد مناسب به‌حالت ۷+ اکسید می‌گردد. سپس هر اتم منگنز $Mn_2O_3$ در مرحله تیتراسیون از حالت ۷+ به ۲+ کاهش می‌یابد. بنابراین، وزن هم‌ارز حاصل از تقسیم جرم مولی $Mn_2O_3$ بر $۱۰ = ۵ \times ۲$ به‌دست می‌آید.

همانند واکنشهای خنثی‌شدن، وزن هم‌ارز برای یک عامل اکسنده یا کاهندهٔ مشخص، ثابت نیست. مثلاً، پتاسیم پرمنگنات تحت برخی شرایط واکنش می‌دهد تا $MnO_2$ را تولید کند:



$$MnO_4^- + 3e^- + 2H_2O \longrightarrow MnO_2(s) + OH^-$$

تغییر در حالت اکسایش منگنز در این واکنش از ۷+ به ۴+ است و وزن هم‌ارز پتاسیم پرمنگنات اکنون برابر با جرم مولی آن تقسیم بر ۳ است (به جای ۵ در مثال قبلی).

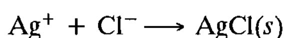
### وزن هم‌ارز در واکنشهای رسوبی و تشکیل کمپلکس

وزن هم‌ارز شرکت‌کننده در یک واکنش رسوبی یا تشکیل کمپلکس وزنی از آن است که در

صورت یک والانسی بودن کاتیون، با یک مول، در صورت دو والانسی بودن، با نصف مول و در صورت سه‌والانسی بودن، با یک‌سوم مول و الی آخر از کاتیون *واکنش‌کننده*، واکنش دهد یا آن را تولید کند. شایان توجه است که کاتیون اشاره شده در این تعریف همیشه *کاتیونی است* که مستقیماً در *واکنش تجزیه‌ای* درگیر *است* و نه لزوماً کاتیون موجود در ترکیبی که وزن هم‌ارز آن تعریف می‌شود.

**مثال الف ۷ـ۱**

وزن هم‌ارز برای $AlCl_3$ و BiOCl را، در صورتی‌که دو ترکیب توسط تیتراسیون رسوبی با $AgNO_3$ اندازه‌گیری شوند، تعریف کنید:



$$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl(s)$$

در این مورد، وزن هم‌ارز براساس تعداد مول یون*های* نقره درگیر در تیتراسیون هر ترکیب قرار دارد. از آنجا که ۱ مول $Ag^+$ با ۱ مول $Cl^-$ حاصل از یک‌سوم مول $AgCl_3$ واکنش می‌دهد، می‌توان نوشت:

$$\text{eqw AlCl}_3 = \frac{\mathscr{M}_{\text{AlCl}_3}}{۳},$$

از آنجا که هر مول BiOCl فقط با ۱ مول یون $Ag^+$ واکنش می‌دهد،

$$\text{eqw BiOCl} = \frac{\mathscr{M}_{\text{BiOCl}}}{۱}$$

توجه کنید، این حقیقت که $Bi^{3+}$ (یا $Al^{3+}$) سه‌والانسی است، هیچ تأثیری ندارد، زیرا تعریف براساس *کاتیون* درگیر در *تیتراسیون*: $Ag^+$ استوار است.

---

**به خاطر داشته باشید که $\mathscr{M}$ نماد برای جرم مولی است بخش ۲ الف‌ـ۲.**

---

## تعریف نرمالیته

نرمالیته $c_N$ یک محلول تعداد میلی‌هم‌ارزهای مادهٔ حل‌شدهٔ موجود در ۱ mL محلول یا تعداد هم‌ارزهای موجود در ۱ L محلول را بیان می‌کند. بنابراین، محلول ۲۰ر۰ N هیدروکلریک‌اسید محتوی ۲۰ر۰ meq از HCl در هر میلی‌لیتر از محلول یا ۲۰ر۰ eq در هر لیتر است.

غلظت نرمال یک محلول با معادله‌هایی مشابهٔ معادله ۲ـ۱ تعریف می‌شود. بنابراین، برای

محلولی از گونهٔ A، نرمالیته $c_{N(A)}$ با معادله‌های زیر داده می‌شود.

$$c_{N(A)} = \frac{\text{تعداد meq A}}{\text{تعداد محلول mL}} \qquad \text{(الف ۷ـ۴)}$$

$$c_{N(A)} = \frac{\text{تعداد eq A}}{\text{تعداد محلول L}} \qquad \text{(الف ۷ـ۵)}$$

## بعضی رابطه‌های جبری مفید

دو زوج معادلهٔ جبری، مشابه معادله‌های ۹ـ۱ و ۹ـ۲ و همچنین ۹ـ۳ و ۹ـ۴، هنگام استفاده از غلظتهای نرمال به‌کار برده می‌شود:

$$\text{مقدار A} = \text{تعداد meq A} = \frac{\text{جرم A (گرم)}}{\text{meqw A (g/meq)}} \qquad \text{(الف ۷ـ۶)}$$

$$\text{مقدار A} = \text{تعداد eq A} = \frac{\text{جرم A (گرم)}}{\text{eqw A (g/eq)}} \qquad \text{(الف ۷ـ۷)}$$

$$\text{مقدار A} = \text{تعداد meq A} = V(\text{mL}) \times c_{N(A)}\ (\text{meq/mL}) \qquad \text{(الف ۷ـ۸)}$$

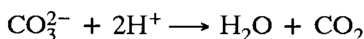
$$\text{مقدار A} = \text{تعداد eq A} = V(\text{L}) \times c_{N(A)}\ (\text{eq/L}) \qquad \text{(الف ۷ـ۹)}$$

## محاسبه نرمالیته محلولهای استاندارد

مثال الف ۷ـ۲ نشان می‌دهد که چگونه نرمالیتهٔ یک محلول استاندارد از داده‌های تهیه‌ای محاسبه می‌شود. به شباهت بین این مثال و مثال ۹ـ۱ توجه کنید.

### مثال الف ۷ـ۲

تهیه ۵٫۰۰۰ L از ۰٫۱۰۰۰ N $Na_2CO_3$ (۱۰۵٫۹۹ g/mol) را از جامد استاندارد اولیه، با فرض اینکه درنظر است محلول برای تیتراسیونهای زیر به‌کار رود، شرح دهید



$$CO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2O + CO_2$$

به‌کارگیری معادلهٔ الف ۷ـ۹ می‌دهد

$$\text{مقدار } Na_2CO_3 = V \text{ محلول (L)} \times c_{N(Na_2CO_3)}\ (\text{eq/L})$$

$$= ۵٫۰۰۰\ \text{L} \times ۰٫۱۰۰۰\ \text{eq/t} = ۰٫۵۰۰۰\ \text{eq}\ Na_2CO_3$$

با نوآرایی معادلهٔ الف ۷ـ۷ خواهیم داشت

$$\text{جرم } Na_2CO_3 = \text{تعداد } eq\ Na_2CO_3 \times eqw\ Na_2CO_3$$

ولی ۲ eq از $Na_2CO_3$ در هر مول از ترکیب وجود دارد، بنابراین،

$$\text{جرم } Na_2CO_3 = \text{۰٫۵۰۰۰۰}\ \cancel{eq}\ Na_2CO_3 \times \frac{\text{۱۰۵٫۹۹}\ g\ Na_2CO_3}{\text{۲}\ eq\ Na_2CO_3} = \text{۲۶٫۵۰}\ g$$

بنابراین، ۲۶٫۵۰ g جامد را در آب حل و تا حجم ۵٫۰۰۰ L رقیق کنید.

شایان توجه است که چنانچه یون کربنات با دو پروتون واکنش دهد، وزن سدیم‌کربنات لازم برای تهیه یک محلول ۰٫۱۰ N دقیقاً نصف مقدار لازم برای تهیه محلول ۰٫۱۰ M است.

## دستکاری داده‌های تیتراسیون با نرمالیته‌ها

### محاسبهٔ نرمالیته از داده‌های تیتراسیون

چگونگی محاسبهٔ نرمالیته از داده‌های استانداردکردن در مثالهای الف ۷ـ۳ و الف ۷ـ۴ داده شده است. توجه کنید که این مثالها مشابه مثالهای ۹ـ۵ و ۹ـ۶ هستند.

### مثال الف ۷ـ۳

دقیقاً ۵۰٫۰۰ mL از یک محلول HCl به ۲۹٫۷۱ mL از $Ba(OH)_2$ ۰٫۰۳۹۲۶ N برای رسیدن به نقطه پایانی با شناساگر سبز برموکرزول نیاز دارد. نرمالیته HCl را محاسبه کنید.

توجه کنید که مولاریتهٔ $Ba(OH)_2$ نصف نرمالیتهٔ آن است. یعنی،

$$c_{Ba(OH)_2} = \text{۰٫۰۳۹۲۶}\ \frac{meq}{mL} \times \frac{\text{۱}\ mmol}{\text{۲}\ meq} = \text{۰٫۰۱۹۶۳}\ M$$

از آنجاکه محاسبات براساس میلی‌هم‌ارزها قرار دارد، در نقطهٔ هم‌ارزی می‌نویسیم

$$\text{تعداد } meq\ Ba(OH)_2 = \text{تعداد } meq\ HCl$$

تعداد میلی‌هم‌ارزهای استاندارد با جانشینی در معادله الف ۷ـ۸ به‌دست می‌آید:

$$\text{مقدار } Ba(OH)_2 = \text{۲۹٫۷۱}\ mL\ Ba(OH)_2 \times \text{۰٫۰۳۹۲۶}\ \frac{meq\ Ba(OH)_2}{mL\ Ba(OH)_2}$$

برای به دست آوردن تعداد میلی‌هم‌ارزهای HCl، می‌نویسیم

$$\text{مقدار HCl} = (۲۹٫۷۱ \times ۰٫۰۳۹۲۶)\ \text{meq Ba(OH)}_2 \times \frac{۱\ \text{meq HCl}}{۱\ \text{meq Ba(OH)}_2}$$

با برابر قراردادن این نتیجه با معادله الف ۸ـ۷، خواهیم داشت

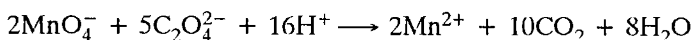
$$\text{مقدار HCl} = ۵۰٫۰۰\ \text{mL} \times c_{\text{N(HCl)}}$$

$$= (۲۹٫۷۱ \times ۰٫۰۳۹۲۶ \times ۱)\ \text{meq HCl}$$

$$c_{\text{N(HCl)}} = \frac{(۲۹٫۷۱ \times ۰٫۰۳۹۲۶ \times ۱)\ \text{meq HCl}}{۵۰٫۰۰\ \text{mL HCl}} = ۰٫۰۲۳۳۳\ \text{N}$$

**مثال الف ۷ـ۴**

۰٫۲۱۲۱ g $Na_2C_2O_4$ (۱۳۴٫۰۰ g/mol) خالص با ۴۳٫۳۱ mL از $KMnO_4$ تیتر می‌شود نرمالیتهٔ محلول $KMnO_4$ چیست؟ واکنش شیمیایی چنین است



$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \longrightarrow 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

طبق تعریف، در نقطه هم‌ارزی تیتراسیون،

$$\text{تعداد meq KMnO}_4 = \text{تعداد meq Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$$

$$V_{KMnO_4} \times c_{\text{N}(KMnO_4)} = \frac{\text{جرم (g) Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{\text{meqw Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\ \text{(g/meq)}}$$

$$۴۳٫۳۱\ \text{mL KMnO}_4 \times c_{\text{N}(KMnO_4)} = \frac{۰٫۲۱۲۱\ \text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{۰٫۱۳۴۰۰\ \text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / ۲\ \text{meq}}$$

$$c_{\text{N}(KMnO_4)} = \frac{۰٫۲۱۲۱\ \text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}{۴۳٫۳۱\ \text{mL KMnO}_4 \times ۰٫۱۳۴۰\ \text{g Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 / ۲\ \text{meq}}$$

$$= ۰٫۰۷۳۰۹۳\ \text{meq/mL KMnO}_4 = ۰٫۰۷۳۰۹\ \text{N}$$

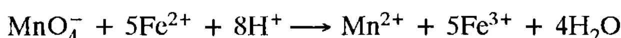
توجه کنید که نرمالیتهٔ به دست آمده در اینجا، پنج برابر مولاریتهٔ محاسبه‌شده در مثال ۹ـ۶ است.

## محاسبهٔ کمیت آنالیت از داده‌های تیتراسیون

مثالهایی که در زیر می‌آیند چگونگی محاسبهٔ نرمالیتهٔ آنالیتها را هنگامی‌که نرمالیته‌ها درگیرند، به نمایش می‌گذارند.

**مثال الف ۷ـ۵**

۰٫۸۰۴۰ g نمونه از یک کانهٔ آهن در اسید حل شد. سپس آهن به $Fe^{2+}$ کاهیده و با ۴۷٫۲۲ mL از محلول ۰٫۱۱۲۱ N $KMnO_4$ (۰٫۰۲۲۴۲ M) تیتر شد. نتایج این تجزیه را برحسب (الف) درصد Fe (۵۵٫۸۴۷ g/mol) و (ب) درصد $Fe_3O_4$ (۲۳۱٫۵۴ g/mol) محاسبه کنید. واکنش آنالیت با واکنشگر با معادله زیر توصیف می‌شود



$$MnO_4^- + 5Fe^{2+} + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$$

(الف) در نقطه هم‌ارزی می‌دانیم که

$$\text{تعداد meq } KMnO_4 = \text{تعداد meq } Fe^{2+} = \text{تعداد meq } Fe_3O_4$$

جانشینی معادله‌های الف ۷ـ۸ و الف ۷ـ۶ می‌دهد

$$V_{KMnO_4}\,(mL) \times c_{N(KMnO_4)}\,(meq/mL) = \frac{\text{جرم } Fe^{2+}\ (g)}{meq\ Fe^{2+}\ (g/meq)}$$

پس از جایگزینی داده‌های عددی این معادله و نوآرایی، خواهیم داشت

$$\text{جرم } Fe^{2+} = ۴۷٫۲۲\ mL\ KMnO_4 \times ۰٫۱۱۲۱\ \frac{meq}{mL\ KMnO_4} \times \frac{۰٫۰۵۵۸۴۷\ g}{۱\ meq}$$

توجه کنید که وزن میلی‌هم‌ارز Fe معادل جرم میلی‌مولی آن است.

درصد آهن چنین است

$$\text{درصد Fe} = \frac{(۴۷٫۲۲ \times ۰٫۱۱۲۱ \times ۰٫۰۵۵۸۴۷)\ g\ Fe^{2+}}{\text{نمونه } ۰٫۸۰۴۰\ g} \times ۱۰۰\% = ۳۶٫۷۷\%$$

(ب) در اینجا،

$$\text{تعداد meq } KMnO_4 = \text{تعداد meq } Fe_3O_4$$

$$V_{KMnO_4}\,(mL) \times c_{N(KMnO_4)}\,(meq/mL) = \frac{\text{جرم } Fe_3O_4\ (g)}{meqw\ Fe_3O_4\ (g/meq)}$$

با جانشینی مقادیر عددی و نوآرایی خواهیم داشت

$$\text{جرم } Fe_3O_4 = ۴۷٫۲۲\ mL \times ۰٫۱۱۲۱\ \frac{meq}{mL} \times ۰٫۲۳۱۵۴\ \frac{g\ Fe_3O_4}{۳\ meq}$$

توجه کنید که وزن میلی‌هم‌ارز $Fe_3O_4$ یک‌سوم جرم میلی‌مولی آن است، زیرا هر $Fe^{2+}$ متحمل یک تغییر یک الکترونی می‌شود و ترکیب قبل از تیتراسیون به $3Fe^{2+}$ تبدیل می‌گردد. بنابراین، درصد $Fe_3O_4$ چنین است

$$\text{درصد } Fe_3O_4 = \frac{(۴۷٫۲۲ \times ۰٫۱۱۲۱ \times ۰٫۲۳۱۵۴/۳)\ g\ Fe_3O_4}{۰٫۸۰۴۰\ g\ \text{نمونه}} \times ۱۰۰\% = ۵۰٫۸۱\%$$

توجه کنید که جوابهای این مثال با جوابهای مثال ۹ـ۷ یکسان است.

**مثال الف ۷ـ۶**

یک نمونهٔ ۰٫۴۷۵۵ گرمی شامل $(NH_4)_2C_2O_4$ و ترکیبات بی‌اثر در آب حل و با KOH قلیایی می‌شود. $NH_3$ آزادشده بـه درون ۵۰٫۰۰ mL از ۰٫۱۰۰۷N $H_2SO_4$ (۰٫۰۵۰۳۵M) تـقطیر می‌شود. $H_2SO_4$ اضافی با ۱۱٫۱۳mL از ۰٫۱۲۱۴N NaOH تیتراسیون معکوس می‌گردد. درصد N (۱۴٫۰۰۷ g/mol) و $(NH_4)_2C_2O_4$ (۱۲۴٫۱۰ g/mol) در نمونه را محاسبه کنید.

در نقطه هم‌ارزی، تعداد میلی‌هم‌ارزهای اسید و باز برابر است. به هرحال، در این تیتراسیون، دو باز درگیرند: NaOH و $NH_3$. بنابراین،

$$\text{تعداد meq } H_2SO_4 = \text{تعداد meq } NH_3 + \text{تعداد meq NaOH}$$

پس نوآرایی،

$$\text{تعداد meq } NH_3 = \text{تعداد meq N} = \text{تعداد meq } H_2SO_4 - \text{تعداد meq NaOH}$$

برای به دست آوردن تعداد میلی‌هم‌ارزهای $H_2SO_4$ و NaOH می‌توان نوشت

$$\text{تعداد meq } H_2SO_4 = ۵۰٫۰۰\ mL\ H_2SO_4 \times ۰٫۱۰۰۷ \frac{meq}{mL\ H_2SO_4} = ۵٫۰۳۵۰$$

$$\text{تعداد meq NaOH} = ۱۱٫۱۳ mL\ NaOH \times ۰٫۱۲۱۴ \frac{meq}{mL\ NaOH} = ۱٫۳۵۱۲$$

$$\text{تعداد meq } NH_3 = \text{تعداد meq N} = ۵٫۰۳۵۰ - ۱٫۳۵۱۲ = ۳٫۶۸۳۸$$

$$\text{جرم N} = ۳٫۶۸۳۸\ meq\ N \times ۰٫۰۱۴۰۰۷ g\ N/meq = ۰٫۰۵۱۶۰\ g$$

$$\text{درصد N} = \frac{۰٫۰۵۱۶۰\ g\ N}{۰٫۴۷۵۵\ g\ \text{نمونه}} \times ۱۰۰\% = ۱۰٫۸۵\%$$

تعداد میلی‌هم‌ارزهای $(NH_4)_2C_2O_4$ نیز مساوی تعداد میلی‌هم‌ارزهای N یا ۳٫۶۸۳۸ است. با وجود این، وزن میلی‌هم‌ارز $(NH_4)_2C_2O_4$ فقط نصف جرم مولی آن است. بنابراین،

$$\text{جرم } (NH_4)_2C_2O_4 = ۳٫۶۸۳۸ \text{ meq } (NH_4)_2C_2O_4 \times \frac{۰٫۱۲۴۱۰ \text{ g } (NH_4)_2C_2O_4}{۲ \text{ meq}}$$
$$= ۰٫۲۲۸۵۸ \text{ g}$$

$$\text{درصد } (NH_4)_2C_2O_4 = \frac{۰٫۲۲۸۵۸ \text{ g } (NH_4)_2C_2O_4}{۰٫۴۷۵۵ \text{ g نمونه}} \times ۱۰۰\% = ۴۸٫۰۷\%$$

توجه کنید که نتایج به دست آمده در اینجا با نتایج مثال ۹-۹ یکسان است.

## مرجع

1. *Information Bulletin* No. 36, International union of Pure and Applied Chemistry, August 1974.

# پاسخ مسائل

## فصل ۲

۲ـ۱. (الف) دالتون که مترادف با واحد جرم اتمی است، یک واحد جرم نسبی است که برابر است با ۱۲ / ۱ جرم یک اتم $^{12}C$ خنثی.

(ج) واحد ـ p برای گونهٔ شیمیایی X برابر است با لگاریتم منفی غلظت مولار آن گونه. یعنی، $pX = -\log [X]$ که در آن [X] غلظت مولار X است.

۲ـ۲. (الف) جرم معیاری نامتغیر از مقدار ماده در یک شیء است. وزن برابر است با نیروی جاذبه بین شیء و زمین.

(ج) چگالی یک حجم برابر است با جرم آن به ازای حجم واحد. گرانی ویژهٔ آن برابر است با نسبت جرم آن به حجم یکسانی از آب $0\,°C$.

۲ـ۳. جرم اتمی آهن ۵۵٫۸۵ دالتون یا ۵۵٫۸۵ Amu است. جرم آن ۵۵٫۸۵ گرم است.

۲ـ۵.

$$1\,L = 10^{-3}\,m^3$$

$$1\,M = \frac{1\,mol}{L} = \frac{1\,mol}{10^{-3}\,m^3}$$

$$1\,Å = 10^{-10}\,m$$

۲ـ۶. (الف) ۱٫۵ MHz (ج) ۶۲٫۳ mmol (هـ) ۹۶٫۴۹۵ kC

۲ـ۷. (الف) $0.0401\,mol\,Na^+$ (ب) $0.0616\,mol\,Na^+$

(ج) $0.0256\,mol\,Na^+$ (د) $0.0596\,mol\,Na^+$

۲ـ۹. (الف) ۰٫۰۹۸۲ mol (ب) $7.76 \times 10^{-4}\,mol$

(ج) ۰٫۰۳۸۲ mol (د) $5.26 \times 10^{-4}\,mol$

۲ـ۱۱. (الف) ۵٫۵۲ mmol (ب) ۳۱٫۲ mmol

(ج) $6.58 \times 10^{-3}\,mmol$ (د) ۹۶۶ mmol

۲ـ۱۳.(الف) $۴٫۲۰ \times ۱۰^{۴}$ mg  (ب) $۱٫۲۱ \times ۱۰^{۴}$ mg

(ج) $۱٫۵۲ \times ۱۰^{۶}$ mg  (د) $۲٫۹۲ \times ۱۰^{۶}$ mg

۲ـ۱۵.(الف) $۱٫۳۳ \times ۱۰^{۳}$ mg  (ب) ۵۲۰ mg

۲ـ۱۶.(الف) ۲٫۵۱ g  (ب) $۲٫۸۸ \times ۱۰^{-۳}$ g

۲ـ۱۷.(الف) pOH = ۰٫۹۰۳، pCl = ۰٫۹۳۶، pNa = ۰٫۶۱۸

(ج) pCl = −۰٫۲۴۱، pZn = ۰٫۹۲۱، pH = −۰٫۱۷۶

(ه) $pFe(CN)_5$ = ۵٫۴۲۱، pOH = ۴٫۳۸۵، pK = ۴٫۲۴۹

۲ـ۱۸.(الف) pH = pOH = ۷٫۰۰۰، pBr = ۲٫۰۰۰، pNa = ۲٫۰۰۰

(ج) pH = ۱۱٫۸۴، pOH = ۲٫۴۶، pBa = ۲٫۱۶

(ه) pH = pOH = ۷٫۰۰، pCl = ۱٫۷۵، pBa = ۲٫۴۴، pCa = ۲٫۲۸

۲ـ۱۹.(الف) $۶٫۵ \times ۱۰^{-۱۰}$ M  (ب) $۱٫۵ \times ۱۰^{-۵}$ M

(ج) $۶٫۸ \times ۱۰^{-۳}$ M  (د) ۱٫۰۸ M

۲ـ۲۰.(الف) $۷٫۲ \times ۱۰^{-۸}$ M  (ب) $۹٫۳ \times ۱۰^{-۱}$ M

(ج) $۲٫۵ \times ۱۰^{-۱۰}$ M  (د) ۸٫۵ M

۲ـ۲۱.(الف) $[Na^+] = ۴٫۷۹ \times ۱۰^{-۲}$، $[SO_4^{2-}] = ۲٫۸۷ \times ۱۰^{-۳}$

(ب) pNa = ۱٫۳۲۰، $pSO_4$ = ۲٫۵۴۳

۲ـ۲۳.(الف) $۱٫۸۲۱ \times ۱۰^{-۲}$ M  (ب) $۱٫۸۲۱ \times ۱۰^{-۲}$ M

(ج) $۵٫۴۶۳ \times ۱۰^{-۲}$ M  (د) ۰٫۵۰۶٪

(ه) ۱٫۳۶۶ mmol  (و) ۷۱۲ ppm

(ز) ۱٫۷۴۰  (ح) ۱٫۲۶۳

۲ـ۲۵.(الف) ۰٫۳۴۶ M  (ب) ۱٫۰۳۸ M  (ج) ۸۳٫۷ g/L

۲ـ۲۷.(الف) ۳۲٫۵ g از $C_2H_5OH$ را با آب تا ۵۰۰ mL رقیق کنید.

(ب) ۳۲٫۵ g از $C_2H_5OH$ را با ۴۶۷٫۵ g $H_2O$ مخلوط کنید.

(ج) ۳۲٫۵ mL از $C_2H_5OH$ را با آب تا ۵۰۰ mL رقیق کنید.

۲ـ۲۹. ۲۶ mL از $HClO_4$ غلیظ را تا ۲٫۰ L رقیق کنید.

۲ـ۳۱.(الف) ۱ mol AgCl/mol $AgNO_3$

(ج) ۲ mol $H_3O^+$/mol $Na_3PO_4$

(ه) ۲ mol Ag/mol Cu

(ز) ۱ mol $NaAg(CN)_2$/ ۲ mol NaCN

۲ـ۳۳.(الف) ۶٫۳۷ g از $AgNO_3$ را در آب حل و تا ۵۰۰ mL رقیق کنید.

(ب) ۵۲٫۵ mL از ۶٫۰۰ M HCl را تا ۱٫۰۰ L رقیق کنید.

(ج) ۴ر۵۶ g از $K_4Fe(CN)_6$ را در آب حل و تا ۶۰۰ mL رقیق کنید.
(د) ۱۴۴ mL از ۰ر۴۰۰ M $BaCl_2$ را تا ۴۰۰ mL رقیق کنید.
(ه) ۲۵ mL از واکنشگر را تا ۲ر۰ L رقیق کنید.
(و) ۱ر۶۷ g از $Na_2SO_4$ را در آب حل و تا ۹ر۰۰ L رقیق کنید.

۲ـ۳۵. ۳ر۳۵ g $La(IO_3)_3$

۲ـ۳۷. (الف) ۰ر۰۴۶۵۲ g $CO_2$ (ب) ۰ر۰۲۸۶ M HCl

۲ـ۳۹. (الف) ۱ر۶۰۲ g $SO_2$ (ب) ۰ر۰۳۸۶ M $HClO_4$

۲ـ۴۱. ۳۱۸ر۴ mL $AgNO_3$

## فصل ۳

۳ـ۱. (الف) الکترولیت ضعیف جسمی است که تنها به طور جزئی در حلال یونیده می‌شود.
(ج) باز مزدوج یک اسید برونشتد ـ لاری گونه‌ای است که هنگام از دست‌دادن پروتون توسط اسید تشکیل می‌شود.
(ه) حل‌شدهٔ آمفوتر جسمی است که هنگام حل‌شدن در یک حلال می‌تواند به صورت هم اسید و هم باز عمل کند.
(ز) خودپروتونکافتی عبارت است از خود یونشی حلال برای تولید یک زوج اسید و باز مزدوج
(ط) اصل لوشاتلیه می‌گوید که موقعیت تعادل در یک سیستم همیشه در جهتی جابه‌جا می‌شود تا با تنش اعمال‌شده بر سیستم مقابله کند.

۳ـ۲. (الف) حلال آمفوتر حلالی است که در برابر یک حل‌شدهٔ اسیدی به عنوان باز و در برابر یک حل‌شدهٔ بازی به عنوان اسید عمل کند.
(ج) حلال همترازکننده حلالی است که در آن یک سری از اسیدها (یا بازها) همگی به طور کامل تفکیک می‌شوند.

۳ـ۳. برای یک تعادل آبی که در آن آب یک واکنش‌دهنده یا یک محصول است، غلظت آب در مقایسه با غلظت واکنش‌دهنده و محصولات معمولاً به‌حدی زیاد است که غلظت آن را می‌توان ثابت و مستقل از موقعیت تعادل درنظر گرفت. بنابراین، غلظت آن ثابت فرض و در ثابت تعادل وارد می‌شود. برای یک واکنش‌دهنده یا محصول جامد، غلظت آن واکنش‌دهنده در فاز جامد است که بر موقعیت تعادل تأثیر می‌گذارد. باوجود این، غلظت یک گونه در فاز جامد ثابت است. بنابراین مادام که مقداری جامد به صورت یک فاز دوم وجود دارد، اثر آن بر تعادل ثابت است و غلظت آن در ثابت تعادل وارد می‌شود.

.۳ـ۴

| | اسید | باز مزدوج |
|---|---|---|
| (الف) | $HCN$ | $CN^-$ |
| (ج) | $NH_4^+$ | $NH_3$ |
| (هـ) | $H_2PO_4^-$ | $HPO_4^{2-}$ |

*۳ـ۵.

| | باز | اسید مزدوج |
|---|---|---|
| (الف) | $H_2O$ | $H_3O^+$ |
| (ج) | $H_2O$ | $H_3O^+$ |
| (هـ) | $PO_4^{3-}$ | $HPO_4^{2-}$ |

.۳ـ۶ (الف)



$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$$

(ج)

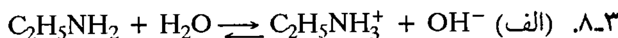


$$2CH_3NH_2 \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + CH_3NH^-$$

.۳ـ۷ (الف) $K_{sp} = [Ag^+][I^-] = ۸٫۳ \times ۱۰^{-۱۷}$

(ج) $K_{sp} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = ۱٫۲ \times ۱۰^{-۱۲}$

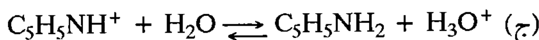
.۳ـ۸ (الف)



$$C_2H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_2H_5NH_3^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{K_w}{K_a} = \frac{۱٫۰۰ \times ۱۰^{-۱۴}}{۲٫۳۱ \times ۱۰^{-۱۱}} = \frac{[C_2H_5NH_3^+][OH^-]}{[C_2H_5NH_2]} = ۴٫۳۳ \times ۱۰^{-۴}$$

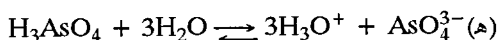
(ج)



$$C_5H_5NH^+ + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH_2 + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][C_5H_5NH_2]}{[C_5H_5NH^+]} = = ۵٫۹۰ \times ۱۰^{-۶}$$

(هـ)



$$H_3AsO_4 + 3H_2O \rightleftharpoons 3H_3O^+ + AsO_4^{3-}$$

$$K_۱K_۲K_۳ = ۵٫۸ \times ۱۰^{-۳} \times ۱٫۱ \times ۱۰^{-۷} \times ۳٫۲ \times ۱۰^{-۱۲} = ۲٫۰ \times ۱۰^{-۲۱}$$

$$\frac{[H_3O^+]^3\,[AsO_4^{3-}]}{[H_3AsO_4]} = ۲٫۰ \times ۱۰^{-۲۱}$$

۳ـ۹. (الف) $۴٫۰ \times ۱۰^{-۱۶}$ (ج) $۳٫۱ \times ۱۰^{-۶}$ (هـ) $۳٫۵ \times ۱۰^{-۱۰}$

۳ـ۱۰.(الف) $۸٫۰ \times ۱۰^{-۱۵}M$ (ج) $۳٫۹ \times ۱۰^{-۳}M$ (هـ) $۶٫۴ \times ۱۰^{-۴}M$

۳ـ۱۱.(الف) $۸٫۰ \times ۱۰^{-۱۵}M$ (ج) $۱٫۲ \times ۱۰^{-۳}M$ (هـ) $۲٫۸ \times ۱۰^{-۶}M$

۳ـ۱۲.(الف) $۲٫۱۸ \times ۱۰^{-۷}M$ (ب) $۰٫۹۸M$

۳ـ۱۴.(الف) $۰٫۲۵۰M$ (ب) $۱٫۷ \times ۱۰^{-۲}M$

(ج) $۱٫۹ \times ۱۰^{-۳}M$ (د) $۷٫۶ \times ۱۰^{-۷}M$

۳ـ۱۶.(الف) $PbI_2(۱٫۲ \times ۱۰^{-۳}M) > TlI(۲٫۵ \times ۱۰^{-۴}M) >$
$BiI_3(۱٫۳ \times ۱۰^{-۵}M) > AgI(۹٫۱ \times ۱۰^{-۹}M)$

(ب) $PbI_2(۷٫۱ \times ۱۰^{-۷}M) > TlI(۶٫۵ \times ۱۰^{-۷}M) >$
$AgI(۸٫۳ \times ۱۰^{-۱۶}M) > BiI_3(۸٫۱ \times ۱۰^{-۱۶}M)$

(ج) $PbI_2(۴٫۲ \times ۱۰^{-۴}M) > TlI(۶٫۵ \times ۱۰^{-۶}M) >$
$BiI_3(۱٫۴ \times ۱۰^{-۶}M) > AgI(۸٫۳ \times ۱۰^{-۱۵}M)$

۳ـ۱۹.

| | $[H_3O^+]$ | $[OH^-]$ |
|---|---|---|
| (الف) | $۲٫۴ \times ۱۰^{-۵}M$ | $۴٫۱ \times ۱۰^{-۱۰}M$ |
| (ج) | $۱٫۱ \times ۱۰^{-۱۲}M$ | $۹٫۳ \times ۱۰^{-۳}M$ |
| (هـ) | $۵٫۰ \times ۱۰^{-۱۱}M$ | $۲٫۰ \times ۱۰^{-۴}M$ |
| (ز) | $۳٫۳۲ \times ۱۰^{-۴}M$ | $۳٫۰۲ \times ۱۰^{-۱۱}M$ |

۳ـ۲۰.(الف) $۱٫۱۰ \times ۱۰^{-۲}M$ (ب) $۱٫۱۷ \times ۱۰^{-۸}M$ (هـ) $۱٫۴۶ \times ۱۰^{-۴}M$

## فصل ۴

۴ـ۱. (الف) صحت توافق بین یک مقدار اندازه‌گیری‌شدهٔ تجربی و مقدار واقعی است. دقت توافق بین اندازه‌گیریهایی را توصیف می‌کند که دقیقاً به طریق یکسانی انجام شده‌اند.

(ج) میانگین مجموع اندازه‌گیریها در یک مجموعه تقسیم بر تعداد اندازه‌گیریهاست. میانه مقدار مرکزی یک‌یک مجموعه از داده‌هاست؛ نصف باقیماندهٔ اندازه‌گیریها بزرگتر و نصف دیگر کوچکتر از میانه است.

(هـ) *واریانس نمونه*، $s^2$، با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$s^۲ = \frac{\sum_{i=۱}^{N} (x_i - \bar{x})^۲}{N - ۱}$$

که در آن $\bar{x}$ میانگین نمونه است: *انحراف استاندارد* نمونه با رابطهٔ زیر داده می‌شود

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=۱}^{N} (x_i - \bar{x})^۲}{N - ۱}}$$

**۴ـ۲.** (الف) گستره تفاوت بین بزرگترین مقدار و کوچکترین مقدار در مجموعه‌ای از دو یا چند دادهٔ تکراری است.

(ج) *ارقام بامعنی* تمام اعدادی را دربر می‌گیرند که با قطعیت معلوم‌اند به علاوهٔ اولین عدد غیرقطعی.

**۴ـ۳.** (الف) افت و خیزهای تصادفی دما باعث تغییرات تصادفی در طول خط‌کش فلزی می‌شوند.

(ب) عدم قطعیتهای حاصل از حرکت‌دادن و جابه‌جاکردن دوبارهٔ خط‌کش

(ج) قضاوت شخصی در خواندن خط‌کش

(د) ارتعاشات در میز و یا خط‌کش

(ه) عدم قطعیت در قراردادن خط‌کش عمود بر لبهٔ میز

**۴ـ۴.**

| | مجموعهٔ A | مجموعهٔ C | مجموعهٔ E |
|---|---|---|---|
| (الف) | $\bar{x}$ = ۲٫۰۸ | ۰٫۰۹۱۸ | ۶۹٫۵۳ |
| (ب) | میانگین = ۲٫۱ | ۰٫۰۸۹۴ | ۶۹٫۶۳۵ |
| (ج) | $w$ = ۰٫۹ | ۰٫۰۱۱۶ | ۰٫۴۴ |
| (د) | $s$ = ۰٫۳۵ | ۰٫۰۰۵۵ | ۰٫۲۲ |
| (ه) | CV = ۱۷٪ | ۶٫۰٪ | ۰٫۳۱٪ |
| (و) | $kw$ = ۰٫۳۹ | ۰٫۰۰۵۷ | ۰٫۲۲ |

**۴ـ۵.**

| | مجموعهٔ A | مجموعهٔ C | مجموعهٔ E |
|---|---|---|---|
| (الف) | +۰٫۰۸ | −۰٫۰۰۱۲ | +۰٫۴۸ |
| (ب) | +۴۰ ppt | −۱۳ ppt | +۷٫۰ ppt |

.۴ـ۶

| | $s_y$ | CV | Y |
|---|---|---|---|
| (الف) | ۰٫۰۳۰ | ۵٫۲٪ | ۰٫۵۷(±۰٫۰۳) |
| (ب) | ۰٫۰۸۹ | ۰٫۴۲٪ | ۲۱٫۳(±۰٫۱) |
| (ج) | $۰٫۱۴ \times ۱۰^{-۱۶}$ | ۲٫۰٪ | $۶٫۹(±۰٫۱) \times ۱۰^{-۱۶}$ |
| (د) | $۱٫۴ \times ۱۰^{۳}$ | ۰٫۷۷ | $۱٫۸۴(±۰٫۰۱) \times ۱۰^{۵}$ |
| (هـ) | $۵٫۱ \times ۱۰^{-۳}$ | ۸٫۵٪ | $۶٫۰(±۰٫۵) \times ۱۰^{-۲}$ |
| (و) | $۱٫۱ \times ۱۰^{-۴}$ | ۱٫۳٪ | $۸٫۱(±۰٫۱) \times ۱۰^{-۳}$ |

.۴ـ۸

(الف) ۰٫۲۳۸ (ج) ۲۳٫۷۷۹۶

(هـ) $۳٫۴ \times ۱۰^{-۴}$ (ز) ۹٫۸

.۴ـ۹

(الف)

| نمونه | $s_r$ ٪ K |
|---|---|
| ۱ | ۰٫۰۹۵ |
| ۲ | ۰٫۱۲ |
| ۳ | ۰٫۱۱ |
| ۴ | ۰٫۱۰ |
| ۵ | ۰٫۱۰ |

(ب) $s_{\text{ادغام‌شده}} = ۰٫۱۱٪ \text{K}$

.۴ـ۱۱ هرویین $s_{\text{ادغام‌شده}} = ۰٫۲۹٪ \text{K}$

.۴ـ۱۳ (الف) ۰٫۰۶٪ (ج) ۰٫۱۲٪

.۴ـ۱۴ (الف) −۱٫۰٪ (ج) −۰٫۱۰٪

## فصل ۵

.۵ـ۱ سه نوع سیستماتیک عبارت‌اند از خطای دستگاهی، خطای روش و خطای شخصی.

.۵ـ۳ خطاهای ثابت

.۵ـ۴ (الف) −۰٫۰۴٪ (ج) −۰٫۳٪

.۵ـ۵ (الف) ۱۳g (ج) ۳g

.۵ـ۶ مجموعهٔ A: CL = ۲٫۱ ± ۰٫۴

مجموعهٔ C: CL = ۰٫۰۹۲ ± ۰٫۰۰۹

مجموعهٔ E: CL = ۶۹٫۵ ± ۰٫۳

حد اطمینان عبارت است از فاصلهٔ حول میانگین نمونه که انتظار می‌رود میانگین نمونه با احتمال ٪۹۵ در آن قرار گیرد.

۵ـ۷. مجموعهٔ A: CL = ۲٫۱ ± ۰٫۲

مجموعهٔ C: CL = ۰٫۰۹۲ ± ۰٫۰۰۷

مجموعهٔ E: CL = ۶۹٫۵ ± ۰٫۲

۵ـ۸. مجموعهٔ A: نگه‌دارید، مجموعهٔ C: رد کنید، مجموعهٔ E: رد کنید.

۵ـ۹.

| | ٪۸۰ CL | ٪۹۵ CL |
|---|---|---|
| (الف) | ۱۸ ± ۳ | ۱۸ ± ۵ |
| (ب) | ۱۸ ± ۲ | ۱۸ ± ۳ |
| (ج) | ۱۸ ± ۲ | ۱۸ ± ۲ |

۵ـ۱۱. برای ٪۹۵ فاصلهٔ اطمینان، $N$ = ۱۰

برای ٪۹۹ فاصلهٔ اطمینان، $N$ = ۱۷

۵ـ۱۳. (الف) ۳٫۲۲ ± ۰٫۱۵ mmol/mL　　(ب) ۳٫۲۲ ± ۰٫۰۶ mmol/mL

۵ـ۱۵. (الف) ۱۲ اندازه‌گیری

۵ـ۱۶. (الف) نگه‌دارید.　　(ب) رد کنید.

۵ـ۱۸. (الف) $R$ = ۰٫۲۳۲ $c_x$ + ۰٫۱۶۲

(ب) ۱۵٫۱ mg $SO_4^{2-}$/L، $s_c$ = ۱٫۴ mg $SO_4^{2-}$/L، CV = ٪۹٫۳

(ج) ۰٫۸۱ mg $SO_4^{2-}$/L = $s_c$، CV = ٪۵٫۴

۵ـ۲۰. (الف) $A_x$ = ۵٫۵۷ $c_{MVK}$ + ۰٫۹۰۲ که در آن $A_x$ مساحت پیک و $c_{MVK}$ برابر mmol MVK/L است.

(ب) $c_{MVK}$ = ۰٫۹۷ mmol/L

(ج) برای M = ۱، $s_c$ = ۰٫۰۹ mmol MVK/L، CV = $(s_c)_r$ = ٪۸٫۸؛ برای M = ۴، $s_c$ = ۰٫۰۶ و CV = ٪۶٫۰

(د) $c_{MVK}$ = ۴٫۷۸ mmol MVK/L؛ برای M = ۱، $s_c$ = ۰٫۰۸ و CV = ٪۱٫۸؛ برای M = ۴، $s_c$ = ۰٫۰۵۶ و CV = ٪۱٫۲

## فصل ٦

۶ـ۱. (الف) قطر ذرات منفرد یک *کلویید* کوچکتر از حدود $10^{-5}$ mm است، درحالی‌که قطر یک ذرهٔ رسوب *بلوری* بزرگتر است. در نتیجه، رسوبهای بلوری با سرعت نسبتاً بیشتری از محلول ته‌نشین می‌شوند، درحالی‌که ذرات کلوییدی ته‌نشین نمی‌شوند، مگر اینکه بتوان آنها را کلوخه کرد.

(ج) رسوبگیری فرایندی است که توسط آن، هنگامی‌که حاصلضرب یونی گونه‌ای از حاصلضرب انحلالپذیری آن در محلولی فراتر رود، یک فاز جامد تشکیل و ته‌نشین می‌شود. **همرسوبی** فرایندی است که در آن معمولاً یک گونهٔ انحلالپذیر طی تشکیل یک رسوب از محلول خارج می‌شود.

(هـ) *احتباس* نوعی همرسوبی است که در آن یک ناخالصی در یک حفرهٔ تشکیل‌شده توسط یک بلور سریعاً در حال رشد، گیر می‌افتد. *تشکیل کریستال مختلط* نوعی همرسوبی است که در آن یک یون خارجی در یک بلور در حال رشد در مکانی از بلور وارد می‌شود که معمولاً توسط یکی از یونهای رسوب اشغال می‌گردد.

۶ـ۲. (الف) هضم فرایندی برای بهبود خلوص و قابلیت صاف‌شدن یک رسوب توسط گرمادادن جامد در تماس با محلولی است که از آن تشکیل شده است (*مادر آب*).

(ج) در رسوبگیری مجدد، رسوب صاف، شسته و دوباره حل و سپس از محلول جدید دوباره تشکیل می‌شود. از آنجا که غلظت آلاینده در محلول جدید در مقایسه با محلول اولیه کمتر است، رسوب دوم ناخالصی همرسوبی کمتری دارد.

(هـ) لایهٔ *مضاعف الکتریکی* متشکل از یونهای شبکهٔ جذب سطحی‌شده روی سطح یک جامد (لایهٔ جذب سطحی اولیه) و حجمی از محلول حول ذره (لایهٔ یونی مخالف) است که در آن مقداری اضافی از یونهای با بار مخالف وجود دارد.

۶ـ۳. *عامل کی‌لیت‌ساز* یک ترکیب آلی است که حاوی دو یا چند گروه الکترون‌دهندهٔ قرار گرفته در چنان پیکربندی است که هنگام یک کمپلکس بین گروههای دهنده و یک کاتیون، حلقه‌های پنج یا شش عضوی تشکیل می‌شوند.

۶ـ۵. (الف) بار مثبت (ب) $Ag^+$ جذب سطحی‌شده (ج) $NO_3^-$

۶ـ۷. *والختی* فرایندی است که در آن کلویید لخته‌شده، در نتیجهٔ کاهشی در غلظت الکترولیت محلول در تماس با رسوب، به حالت پاشیدهٔ اولیهٔ خود برمی‌گردد. از والختی یک کلویید لخته‌شده می‌توان توسط شستشو با یک مخلول الکترولیت به جای آب جلوگیری کرد.

۶ـ۹. (الف) یونهای هیدروکسید را از اوره تولید کنید.

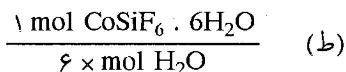
(ب) هیدروژن سولفید را از تیواستامید تولید کنید.



۶ـ۱۰. (الف) $\frac{1\ mol\ CO_2}{mol\ BaCO_3}$ (ج) $\frac{1\ mol\ K_2O}{2 \times mol\ (C_6H_5)_4BK}$



(هـ) $\frac{1\ mol\ H_2S}{mol\ CdSO_4}$ (ز) $\frac{1\ mol\ C_8H_6O_3Cl_2}{2 \times mol\ AgCl}$



(ط) $\frac{1\ mol\ CoSiF_6 \cdot 6H_2O}{6 \times mol\ H_2O}$

۶ـ۱۲. (الف) ۱٫۱۷۲ g (ب) ۲٫۰۵۰ g

۶ـ۱۴. (الف) ۰٫۳۱۸ g (ج) ۰٫۴۳۸ g

۶ـ۱۵. $Ce(IO_3)_3$ در مقایسه با $AgIO_3$ یازده مرتبه انحلال‌پذیرتر است.

۶ـ۱۸. (الف) ۰٫۳۶۹ g $Ba(IO_3)_2$ (ب) ۰٫۰۱۴۹ g $BaCl_2 \cdot 2H_2O$

۶ـ۲۰. ۹۵٫۳۵٪

۶ـ۲۲. ۱۸٫۹۹٪

۶ـ۲۵. ۴۶٫۴۰٪

۶ـ۲۶. ۰٫۰۳۲۱۹ g / قرص

۶ـ۲۸. ۱٫۸۶۷٪

۶ـ۳۰. ۹۶٫۱۲٪

۶ـ۳۲. (الف) ۰٫۲۳۹ g نمونه (ب) ۰٫۴۹۴ g AgCl

(ج) ۰٫۴۰۶۵ g نمونه

۶ـ۳۴. ۴٫۷۲٪ $Cl^-$ و ۲۷٫۰۵٪ $I^-$

۶ـ۳۶. ۱٫۸۰٪ KI

۶ـ۳۷.

| | Ag٪ | Cu٪ |
|---|---|---|
| (الف) | ۸۰٫۰۰ | ۲۰٫۰۰ |
| (ج) | ۹۰٫۰۰ | ۱۰٫۰۰ |
| (هـ) | ۵۰٫۰۰ | ۵۰٫۰۰ |

## فصل ۷

۷ـ۱. (الف) اگر چه انحلال‌پذیری مولار تقریباً برابر است، $K_{sp}$ برای $Cd(OH)_2$ از نظر عددی کوچکتر از $K_{sp}$ برای $BaSO_4$ است، زیرا $K_{sp}$ برای اولی واحد $mol^3/L^3$ را دارد. برای $BaSO_4$، واحد $K_{sp}$ برابر $mol^2/L^2$ است.

(ب) باریم سولفات جرم مولار بزرگتر دارد و لذا انحلالپذیری بزرگتری برحسب g/L خواهد داشت.

۳ـ۷. به علت شرکت آب در غلظت مولار یون هیدروکسید، محاسبات متفاوت خواهد بود. این منبع برای $Mg(OH)_2$ را در مقایسه با $[OH^-]$ حاصل از حل‌شده می‌توان ناچیز درنظر گرفت. این امر در مورد $Pt(OH)_2$ که بسیار کم محلولتر است، صادق نیست؛ در اینجا، آب تأمین‌کنندهٔ اصلی $OH^-$ در سیستم است.

۵ـ۷. ساده‌سازیها در محاسبات تعادلی شامل این فرض است که غلظت یک یا چند گونه M ۰۰ر۰ است. هنگامی‌که ۰۰ر۰ در رابطه‌های ثابت تعادل وارد شود، ثابت برابر صفر یا بی‌نهایت می‌شود. بنابراین، رابطه بی‌معنی است.

۷ـ۷. (الف) $۰٫۱۰ = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$

(ج) $۰٫۱۰۰ + ۰٫۰۵۰۰ = [HNO_2] + [NO_2^-]$

$[Na^+] = c_{NaNO_2} = ۰٫۰۵۰۰$

(هـ) $۰٫۱۰۰ = [Na^+] = [OH^-] - ۲\,[Zn(OH)_4^{2-}]$

(ز) $[Ca^{2+}] = \frac{۱}{۲}([F^-] + [HF])$ و $[HF] = [OH^-]$

۹ـ۷. (الف) $۱٫۴۷ \times ۱۰^{-۴}$ M (ج) $۷٫۴۲ \times ۱۰^{-۵}$ M

۱۱ـ۷. (الف) $۲٫۵ \times ۱۰^{-۹}$ M (ب) $۲٫۵ \times ۱۰^{-۱۲}$ M

۱۳ـ۷. (الف) $۵ \times ۱۰^{-۲}$ M (ب) $۲ \times ۱۰^{-۴}$ M

۱۴ـ۷. (الف) $۲٫۹ \times ۱۰^{-۳}$ M (ج) $۶٫۳ \times ۱۰^{-۷}$ M

۱۵ـ۷. (الف) $۶٫۰ \times ۱۰^{-۲}$ M (ج) $۴٫۰ \times ۱۰^{-۶}$ M

۱۶ـ۷. (الف) $۵٫۲ \times ۱۰^{-۳}$ M (ج) $۳٫۶ \times ۱۰^{-۴}$ M

۱۷ـ۷. (الف) $۲ \times ۱۰^{-۳}$ M (ج) $۵ \times ۱۰^{-۶}$ M

۱۹ـ۷. (الف) $۳٫۶ \times ۱۰^{-۱۵}$ M

۲۰ـ۷. (الف) $۵٫۷ \times ۱۰^{-۲}$ M (ج) $۵٫۹ \times ۱۰^{-۴}$ M

۲۲ـ۷. (الف) جداسازی عملی نیست. (ب) جداسازی عملی است.

۲۴ـ۷. (الف) $۸٫۳ \times ۱۰^{-۱۱}$ M (ب) $۱٫۶ \times ۱۰^{-۱۱}$ M

(ج) $۱٫۳ \times ۱۰^{۴}$ (د) $۱٫۳ \times ۱۰^{۴}$

## فصل ۸

۱ـ۸. (الف) *فعالیت*، $a$، برابر است با غلظت مؤثر گونهٔ A در محلول. ضریب *فعالیت*، $\gamma_A$، برابر است با ضریب مورد نیاز برای تبدیل غلظت مولار به فعالیت: $a_A = \gamma_A\,[A]$.

(ب) *ثابت تعادل ترمودینامیکی* به یک سیستم ایده‌آل اشاره دارد که در آن هر گونه تحت

تأثیر گونه‌های دیگر قرار نمی‌گیرد. *ثابت تعادل غلظتی* اثر اعمال‌شده توسط گونه‌های حل‌شده بر یگدیگر را درنظر می‌گیرد. ثابت ترمودینامیکی مبتنی بر فعالیت واکنش‌دهنده‌ها و محصولات است؛ ثابت غلظتی براساس غلظتهای مولار، استوار است.

۸ـ۳. (الف) واکنش: $MgCl_2 + 2NaOH \rightarrow Mg(OH)_2(s) + 2NaCl$ افزایش NaOH این اثر را دارد که جایگزین یون دو والانسی ($Mg^{2+}$) با یک کمیت هم‌ارز شیمیایی از یون تک‌والانسی ($Na^+$) می‌شود؛ $\mu$ باید کاهش یابد.

(ب) واکنش: $HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$ افزایش NaOH این اثر را دارد که HCl را به مقدار هم‌ارزی از NaOH تبدیل می‌کند. بنابراین، $\mu$ باید بدون تغییر باقی بماند.

(ج) واکنش: $NaOH + HOAc \rightarrow NaOAc + H_2O$ افزایش NaOH این اثر را دارد که جایگزین گونهٔ کم‌یونیدهٔ (HOAc) با مقدار هم‌ارز شیمیایی از $H_2O$ و $Na^+$ می‌شود؛ $\mu$ باید افزایش یابد.

۸ـ۵. برای یک قدرت یونی معین، ضریب فعالیت برای یونهای با بار چندگانه انحراف بیشتری از حالت ایده‌آل نشان می‌دهد.

۸ـ۷. (الف) ۱۶ر۰ (ج) ۲ر۱

۸ـ۸. (الف) ۲۰ر۰ (ج) ۰۷۳ر۰

۸ـ۹. (الف) ۲۱ر۰ (ج) ۰۷۹ر۰

۸ـ۱۰. (الف) $۱٫۷ \times ۱۰^{-۱۲}$ (ج) $۷٫۶ \times ۱۰^{-۱۱}$

۸ـ۱۱. (الف) $۵٫۲ \times ۱۰^{-۶}$ M (ب) $۶٫۲ \times ۱۰^{-۶}$ M

(ج) $۹٫۵ \times ۱۰^{-۱۲}$ M (د) $۱٫۵ \times ۱۰^{-۷}$ M

۸ـ۱۲.

| | M،(۱) | M،(۲) |
|---|---|---|
| (الف) | $۱٫۴ \times ۱۰^{-۶}$ | $۱٫۰ \times ۱۰^{-۶}$ |
| (ب) | $۲٫۱ \times ۱۰^{-۳}$ | $۱٫۳ \times ۱۰^{-۳}$ |
| (ج) | $۲٫۸ \times ۱۰^{-۵}$ | $۱٫۰ \times ۱۰^{-۵}$ |
| (د) | $۱٫۴ \times ۱۰^{-۵}$ | $۲٫۰ \times ۱۰^{-۶}$ |

## فصل ۹

۹ـ۲. (الف) *میلی‌مول* مقدار یک گونهٔ بنیادی مانند اتم، یون یا مولکول یا یک الکترون است. میلی‌مول حاوی مقدار زیر است

$$۶٫۰۲ \times ۱۰^{۲۳} \frac{\text{ذره}}{\text{مول}} \times ۱۰^{-۳} \frac{\text{مول}}{\text{میلی‌مول}} = ۶٫۰۲ \times ۱۰^{۲۰} \text{ ذره}$$

(ج) ضریب *استوکیومتری* برابر است با نسبت مولی دوگونه‌ای که در معادلهٔ شیمیایی موازنه‌شده ظاهر می‌شوند.

۹ـ۳. (الف) نقطهٔ هم‌ارزی در یک تیتراسیون نقطه‌ای است که در آن به‌حدی تیترکننده اضافه شده است که مقادیر هم‌ارز استوکیومتری از آنالیت و تیترکننده موجود است. *نقطهٔ پایانی* در یک تیتراسیون نقطه‌ای است که در آن یک تغییر فیزیکی قابل مشاهده نقطهٔ هم‌ارزی را علامت می‌دهد.

(ج) *استاندارد اولیه* جسم بسیار خالص است که به عنوان مبنا برای روش تیترسنجی عمل می‌کند. این جسم برای (۱) تهیهٔ یک محلول استاندارد مستقیماً با جرم، یا (۲) برای استانداردکردن یک محلول مورد استفاده در یک تیتراسیون به‌کارگرفته می‌شود.

*استاندارد ثانویه* جسم یا محلولی است که غلظت آن از استوکیومتری واکنش آن با یک مادهٔ استاندارد اولیه تعیین می‌شود. استانداردهای ثانویه هنگامی به‌کار گرفته می‌شوند که واکنشگری با کیفیت استاندارد اولیه در دسترس نباشد. مثلاً، سدیم هیدروکسید جامد نمگیر است و نمی‌توان از آن مستقیماً یک محلول استاندارد تهیه کرد. یک محلول استاندارد ثانویه از واکنشگر، توسط استانداردکردن محلولی از سدیم‌هیدروکسید در برابر یک استاندارد اولیه مانند پتاسیم اسیدفتالات، به‌آسانی تهیه می‌شود.

۹ـ۴. برای یک محلول آبی رقیق، $۱\ L = ۱۰۰۰\ mL = ۱۰۰۰\ g$،

$$mg/L = \frac{۱۰^{-۳}\,g}{۱۰۰۰\,g} = ۱۰^{-۶} = ۱\ ppm$$

۹ـ۵. (الف) $\frac{۱\ mol\ Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O}{۲\ mol\ H^+}$ (ج) $\frac{۱\ mol\ H_2NNH_2}{۲\ mol\ I_2}$

۹ـ۶. ۱۹٫۰ M

۹ـ۸. (الف) ۶٫۱۶۱ M (ج) ۴٫۶۶۹ M

۹ـ۹. (الف) ۸۰ g از $C_2H_5OH$ را حل و با $H_2O$ به ۵۰۰ mL برسانید.

(ب) ۸۰٫۰ mL از $C_2H_5OH$ را با $H_2O$ تا ۵۰۰ mL رقیق کنید.

(ج) ۸۰٫۰ g از $C_2H_5OH$ را با ۴۲۰٫۰ mL از $H_2O$ رقیق کنید.

۹ـ۱۱. $۹٫۱۵۱ \times ۱۰^{-۲}$ M

۹ـ۱۳. ۰٫۰۶۱۱۴M

۹ـ۱۴. ۰٫۲۹۷۰ M $HClO_4$ و ۰٫۳۲۵۹ M NaOH

۹ـ۱۶. ۰٫۰۸۴۱۱ M

۹ـ۱۷. ۳۴۵٫۸ ppm

۹ـ۱۹. ٪۵٫۴۷۱

۹ـ۲۰. ٪۷٫۳۱۷

۹ـ۲۲. (الف) $9{,}36 \times 10^{-3}$ M (ب) $1{,}9 \times 10^{-5}$ M (ج) ppt ۳−

## فصل ۱۰

۱۰ـ۱. (الف) pH اولیهٔ محلول آمونیاک کمتر از pH محلول حاوی NaOH خواهد بود. با اولین افزایش تیترکننده، pH محلول $NH_3$ به‌سرعت کاهش می‌یابد و سپس هموار و طی قسمت وسطی تیتراسیون تقریباً ثابت می‌شود. در مقابل، افزایش اسید استاندارد به محلول NaOH باعث می‌شود که pH محلول NaOH به‌تدریج و تقریباً خطی کاهش یابد تا به نقطهٔ هم‌ارزی برسد. pH نقطهٔ هم‌ارزی محلول $NH_3$ کاملاً زیر ۷ است، در حالی‌که pH محلول NaOH دقیقاً ۷ است.

(ب) بعد از نقطهٔ هم‌ارزی، pH توسط تیترکنندهٔ اضافی تعیین می‌شود. بنابراین، منحنیها در این ناحیه یکسان خواهند بود.

۱۰ـ۳. حساسیت محدود چشم به اختلاف کوچک در رنگها به این نیاز دارد که برای مشاهدهٔ تغییر رنگ، تقریباً ده برابر اضافی از یک شکل به شکل دیگر شناساگر موجود باشد. این تغییر متناظر با یک گسترهٔ pH برابر ۱± واحد pH حول pK شناساگر است.

۱۰ـ۵. واکنشگرهای استاندارد در تیتراسیونهای خنثی‌شدن، همیشه اسیدها یا بازهای قوی‌اند، زیرا واکنش با این نوع واکنشگرها، در مقایسه با واکنشهای با اسیدها یا بازهای ضعیفتر، کاملتر است. نقاط پایانی تیزتری در نتیجهٔ این تفاوت حاصل می‌شود.

۱۰ـ۷. *ظرفیت بافری* یک محلول برابر است با تعداد مولهای یون هیدرونیوم یا یون هیدروکسید لازم تا باعث شود L ۱٫۰۰ از بافر متحمل یک واحد تغییر در pH شود.

۱۰ـ۹. سه محلول pH یکسانی خواهند داشت، ولی محلول (الف) بزرگترین و (ج) کمترین ظرفیت بافری را خواهد داشت.

۱۰ـ۱۰. (الف) مالئیک اسید / سدیم‌مالئات (ج) $NH_4Cl/NH_3$

۱۰ـ۱۱. (الف) NaOCl (ج) $CH_3NH_2$

۱۰ـ۱۲. (الف) $HIO_3$ (ج) پیرویک اسید

۱۰ـ۱۴. ۳٫۲۵

۱۰ـ۱۶. (الف) ۱۴٫۹۴

۱۰ـ۱۷. (الف) ۱۲٫۹۴

۱۰ـ۱۸. −۰٫۶۰۷

۱۰ـ۲۰. ۷٫۰۴

۱۰-۲۲. (الف) ۱ر۰۵ (ب) ۱ر۰۵ (ج) ۱ر۸۱
(د) ۱ر۸۱ (هـ) ۱۲ر۶۰

۱۰-۲۴. (الف) ۱ر۳۰ (ب) ۱ر۳۷

۱۰-۲۶. (الف) ۴ر۲۶ (ب) ۴ر۷۶ (ج) ۵ر۷۶

۱۰-۲۸. (الف) ۱۱ر۱۲ (ب) ۱۰ر۶۲
(ج) ۹ر۶۲ (۹ر۵۳ باحل معادلهٔ درجهٔ دوم)

۱۰-۳۰.

| | حل معادلهٔ درجهٔ دو | تقریب |
|---|---|---|
| (الف) | ۱۲ر۰۴ | ۱۲ر۰۶ |
| (ب) | ۱۱ر۴۸ | ۱۱ر۵۶ |
| (ج) | ۹ر۹۷ | ۱۰ر۵۶ |

۱۰-۳۲. (الف) ۱ر۹۴ (ب) ۲ر۴۴ (ج) ۳ر۵۲

۱۰-۳۴. (الف) ۲ر۴۱ (ب) ۸ر۳۵ (ج) ۱۲ر۳۵ (د) ۳ر۸۴

۱۰-۳۷. ۳ر۸۵ (ب) ۴ر۰۶ (ج) ۲ر۶۳ (د) ۲ر۱۰

۱۰-۳۹. (الف) ΔpH = ۰ر۰۰ (ج) ΔpH = −۱ر۰۰۰
(هـ) ΔpH = −۰ر۵۰۰ (ز) ΔpH = ۰ر۰۰۰

۱۰-۴۰. (الف) ΔpH = −۵ر۰۰ (ج) ΔpH = −۰ر۰۹۷
(هـ) ΔpH = −۳ر۳۶۹ (ز) ΔpH = −۰ر۰۱۷

۱۰-۴۱. (الف) ΔpH = ۵ر۰۰ (ج) ΔpH = ۰ر۰۷۹
(هـ) ΔpH = ۳ر۲۷۲ (ز) ΔpH = ۰ر۰۱۷

۱۰-۴۲. (ب) ΔpH = −۰ر۱۴۱

۱۰-۴۳. سدیم فرمات ۱۵ر۵ g

۱۰-۴۵. ۱۹۴ mL HCl

۱۰-۴۷.

| pH | $V_{HCl}$ (mL) | pH | $V_{HCl}$ (mL) |
|---|---|---|---|
| ۱۱ر۰۰ | ۴۹ر۰۰ | ۱۳ر۰۰ | ۰ر۰۰ |
| ۷ر۰۰ | ۵۰ر۰۰ | ۱۲ر۸۲ | ۱۰ر۰۰ |
| ۳ر۰۰ | ۵۱ر۰۰ | ۱۲ر۵۲ | ۲۵ر۰۰ |
| ۲ر۳۲ | ۵۵ر۰۰ | ۱۲ر۰۵ | ۴۰ر۰۰ |
| ۲ر۰۴ | ۶۰ر۰۰ | ۱۱ر۷۲ | ۴۵ر۰۰ |

۱۰ـ۴۸. ۲۴٫۹۵ mL واکنشگر، ۶٫۴۴ = pH
۲۵٫۰۵ mL واکنشگر، ۹٫۸۲ = pH
شناساگر ارغوانی کرزول را به‌کار برید.

۱۰ـ۵۰.

| VOl ،mL | (الف) pH | (ج) pH |
|---|---|---|
| ۰٫۰۰ | ۲٫۰۹ | ۳٫۱۳ |
| ۵٫۰۰ | ۲٫۳۸ | ۴٫۲۸ |
| ۱۵٫۰۰ | ۲٫۸۲ | ۴٫۸۶ |
| ۲۵٫۰۰ | ۳٫۱۷ | ۵٫۲۳ |
| ۴۰٫۰۰ | ۳٫۷۶ | ۵٫۸۳ |
| ۴۵٫۰۰ | ۴٫۱۱ | ۶٫۱۸ |
| ۴۹٫۰۰ | ۴٫۸۵ | ۶٫۹۲ |
| ۵۰٫۰۰ | ۷٫۹۲ | ۸٫۹۶ |
| ۵۱٫۰۰ | ۱۱٫۰۰ | ۱۱٫۰۰ |
| ۵۵٫۰۰ | ۱۱٫۶۸ | ۱۱٫۶۸ |
| ۶۰٫۰۰ | ۱۱٫۹۶ | ۱۱٫۹۶ |

۱۰ـ۵۱.

(الف)

| Vol HCl ،mL | pH | Vol HCl ،mL | pH |
|---|---|---|---|
| ۰٫۰۰ | ۱۱٫۱۲ | ۴۹٫۰۰ | ۷٫۵۵ |
| ۵٫۰۰ | ۱۰٫۲۰ | ۵۰٫۰۰ | ۵٫۲۷ |
| ۱۵٫۰۰ | ۹٫۶۱ | ۵۱٫۰۰ | ۳٫۰۰ |
| ۲۵٫۰۰ | ۹٫۲۴ | ۵۵٫۰۰ | ۲٫۳۲ |
| ۴۰٫۰۰ | ۸٫۶۴ | ۶۰٫۰۰ | ۲٫۰۴ |
| ۴۵٫۰۰ | ۸٫۲۹ | | |

.۵۲-۱۰

| Vol ،mL | (الف) pH | (ج) pH |
|---|---|---|
| ۰٫۰۰ | ۲٫۸۰ | ۴٫۲۶ |
| ۵٫۰۰ | ۳٫۶۵ | ۶٫۵۷ |
| ۱۵٫۰۰ | ۴٫۲۳ | ۷٫۱۵ |
| ۲۵٫۰۰ | ۴٫۶۰ | ۷٫۵۲ |
| ۴۰٫۰۰ | ۵٫۲۰ | ۸٫۱۲ |
| ۴۹٫۰۰ | ۶٫۲۹ | ۹٫۲۱ |
| ۵۰٫۰۰ | ۸٫۶۵ | ۱۰٫۱۱ |
| ۵۱٫۰۰ | ۱۱٫۰۰ | ۱۱٫۰۰ |
| ۵۵٫۰۰ | ۱۱٫۶۸ | ۱۱٫۶۸ |
| ۶۰٫۰۰ | ۱۱٫۹۶ | ۱۱٫۹۶ |

.۵۳-۱۰ (الف) $\alpha_0 = ۰٫۲۱۵$ ؛ $\alpha_1 = ۰٫۷۸۵$

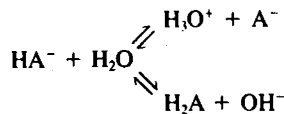
(ج) $\alpha_0 = ۰٫۷۶۹$ ؛ $\alpha_1 = ۰٫۲۳۱$

(هـ) $\alpha_0 = ۰٫۹۱۷$ ؛ $\alpha_1 = ۰٫۰۸۳$

.۵۴-۱۰ $[HCOOH] = ۶٫۶۱ \times ۱۰^{-۲} M$

## فصل ۱۱

.۱-۱۱ NaHA نه تنها یک پروتون‌ده است، باز مزدوج اسید، در $H_2A$ نیز هست.



$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$
$$HA^- + H_2O \rightleftharpoons H_2A + OH^-$$

محلول نمک اسیدی بسته به اینکه کدام تعادل مرجح باشد، اسیدی یا قلیایی است. برای محاسبهٔ pH محلولهای اسیدی از این نوع، لازم است هر دو تعادل درنظر گرفته شود.

.۳-۱۱ یون $HPO_4^{2-}$ چنان اسید ضعیفی است ($K_a = ۴٫۵ \times ۱۰^{-۱۳}$) که تـغییر در pH در مجاورت نقطهٔ پایانی سوم برای مشاهده خیلی کوچک است.

.۴-۱۱ (الف) ~ خنثی (ج) خنثی (هـ) بازی (ز) اسیدی

۱۱ـ۶. فنول‌فتالئین

۱۱ـ۸. (الف) ارغوانی کرزول　　(ج) ارغوانی کرزول
(هـ) سبزبرموکرزول　　(ز) فنول‌فتالئین

۱۱ـ۹. (الف) ۱٫۸۶　　(ج) ۱٫۶۴　　(هـ) ۴٫۲۱

۱۱ـ۱۰. (الف) ۴٫۷۱　　(ج) ۴٫۲۸　　(هـ) ۹٫۸۰

۱۱ـ۱۱. (الف) ۱۲٫۳۲　　(ج) ۹٫۷۰　　(هـ) ۱۲٫۵۸

۱۱ـ۱۲. (الف) ۲٫۰۷　　(ب) ۷٫۱۸　　(ج) ۱۰٫۶۳
(د) ۲٫۵۵　　(هـ) ۲٫۰۶

۱۱ـ۱۴. (الف) ۱٫۵۴　　(ب) ۱٫۹۹　　(ج) ۱۲٫۰۷　　(د) ۱۲٫۰۱

۱۱ـ۱۶. (الف) $[HSO_3^-] / [SO_3^{2-}] =$ ۱۵٫۲
(ب) $[HCit^{2-}] / [Cit^{3-}] =$ ۲٫۵
(ج) $[HM^-] / [M^{2-}] =$ ۰٫۴۹۸
(د) $[HT^-] / [TI^{2-}] =$ ۰٫۰۲۳۲

۱۱ـ۱۸. ۵۰٫۲ g

۱۱ـ۲۰. (الف) ۲٫۱۱　　(ب) ۷٫۳۸

۱۱ـ۲۲. ۴۴۲ mL از ۰٫۳۰۰ M $Na_2CO_3$ را با ۵۵۸ mL از ۰٫۲۰۰ M HCl مخلوط کنید.

۱۱ـ۲۴. ۷۰۴ mL از ۰٫۴۰۰ M HCl را با ۲۹۶ mL از ۰٫۵۰۰ M $Na_3AsO_4$ مخلوط کنید.

۱۱ـ۲۶. (الف) تیتراسیون با NaOH محلولی شامل مخلوطی از دو اسید ضعیف $HA_1$ و $HA_2$. غلظت HA1 به‌مراتب بزرگتر است و ثابت تفکیکی دارد که حدود ۱۰۴ مرتبه بزرگتر است.
(ب) تیتراسیون یک اسید ضعیف تک‌پروتونی
(ج) تیتراسیون مخلوطی از یک باز ضعیف مانند $Na_2CO_3$ و یک نمک اسیدی مانند $NaHCO_3$

۱۱ـ۲۸.

| حجم واکنشگر mL | (الف) pH | (ج) pH |
|---|---|---|
| ۰٫۰۰ | ۱۱٫۶۶ | ۰٫۹۶ |
| ۱۲٫۵۰ | ۱۰٫۳۳ | ۱٫۲۸ |
| ۲۰٫۰۰ | ۹٫۷۳ | ۱٫۵۰ |
| ۲۴٫۰۰ | ۸٫۹۵ | ۱٫۶۳ |

| | | |
|---|---|---|
| ۱٫۶۷ | ۸٫۳۴ | ۲۵٫۰۰ |
| ۱٫۷۰ | ۷٫۷۳ | ۲۶٫۰۰ |
| ۲٫۱۹ | ۶٫۳۵ | ۳۷٫۵۰ |
| ۲٫۷۰ | ۵٫۷۵ | ۴۵٫۰۰ |
| ۳٫۴۶ | ۴٫۹۷ | ۴۹٫۰۰ |
| ۷٫۳۵ | ۳٫۸۳ | ۵۰٫۰۰ |
| ۱۱٫۳۰ | ۲٫۷۰ | ۵۱٫۰۰ |
| ۱۲٫۲۶ | ۱٫۷۴ | ۶۰٫۰۰ |

۱۱ـ۲۹.

| pH | mL $HClO_4$ | pH | mL $HClO_4$ |
|---|---|---|---|
| ۷٫۹۸ | ۳۵٫۰۰ | ۱۳٫۰۰ | ۰٫۰۰ |
| ۶٫۷۰ | ۴۴٫۰۰ | ۱۲٫۷۰ | ۱۰٫۰۰ |
| ۴٫۶۸ | ۴۵٫۰۰ | ۱۲٫۱۵ | ۲۰٫۰۰ |
| ۲٫۶۸ | ۴۶٫۰۰ | ۱۱٫۴۳ | ۲۴٫۰۰ |
| ۲٫۰۰ | ۵۰٫۰۰ | ۱۰٫۳۵ | ۲۵٫۰۰ |
| | | ۹٫۲۶ | ۲۶٫۰۰ |

۱۱ـ۳۱. (الف) $۱٫۹ \times ۱۰^{-۵} = \frac{[H_3AsO_4][HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]^2} = \frac{K_۲}{K_۱}$

۱۱ـ۳۲. (الف) $۳٫۲۶ \times ۱۰^{-۵}$

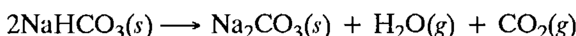
۱۱ـ۳۳.

| $\alpha_۳$ | $\alpha_۲$ | $\alpha_۱$ | $\alpha_۰$ | $D$ | pH | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $۳٫۹۴ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰٫۱۰۱ | ۰٫۸۹۹ | $۱٫۱۱۲ \times ۱۰^{-۴}$ | ۲٫۰۰ | (الف) |
| | ۰٫۷۹۶ | ۰٫۲۰۴ | $۱٫۸۲ \times ۱۰^{-۴}$ | $۵٫۵۰۰ \times ۱۰^{-۹}$ | ۶٫۰۰ | |
| | ۱٫۰۰۰ | $۲٫۵۶ \times ۱۰^{-۵}$ | $۲٫۲۸ \times ۱۰^{-۱۲}$ | $۴٫۳۷۹ \times ۱۰^{-۹}$ | ۱۰٫۰۰ | |
| $۴٫۸۲ \times ۱۰^{-۹}$ | $۱٫۲۰ \times ۱۰^{-۴}$ | $۶٫۹۳ \times ۱۰^{-۲}$ | ۰٫۹۳۱ | $۱٫۰۷۵ \times ۱۰^{-۶}$ | ۲٫۰۰ | (ج) |
| ۰٫۲۷۵ | ۰٫۶۸۵ | $۳٫۹۶ \times ۱۰^{-۲}$ | $۵٫۳۱ \times ۱۰^{-۵}$ | $۱٫۸۸۲ \times ۱۰^{-۱۴}$ | ۶٫۰۰ | |
| ۱٫۰۰۰ | $۲٫۴۹ \times ۱۰^{-۴}$ | $۱٫۴۴ \times ۱۰^{-۹}$ | $۱٫۹۳ \times ۱۰^{-۱۶}$ | $۵٫۱۸۲ \times ۱۰^{-۱۵}$ | ۱۰٫۰۰ | |
| | $۱٫۲۲ \times ۱۰^{-۵}$ | ۰٫۷۵۰ | ۰٫۲۵۰ | $۴٫۰۰۰ \times ۱۰^{-۴}$ | ۲٫۰۰ | (ه) |
| | ۰٫۱۳۹ | ۰٫۸۶۱ | $۲٫۸۷ \times ۱۰^{-۵}$ | $۳٫۴۸۶ \times ۱۰^{-۸}$ | ۶٫۰۰ | |
| | ۰٫۹۹۹ | $۶٫۱۷ \times ۱۰^{-۴}$ | $۲٫۰۶ \times ۱۰^{-۱۲}$ | $۴٫۸۶۳ \times ۱۰^{-۹}$ | ۱۰٫۰۰ | |

## فصل ۱۲

۱۲ـ۱. کربن‌دیوکسید پیوند قوی با مولکولهای آب تشکیل نمی‌دهد و لذا به‌سهولت از محیط آبی تبخیر می‌شود. از طرف دیگر، مولکولهای HCl گازی هنگامی‌که در آب حل شوند به طور کامل به $H_3O^+$ و $Cl^-$ تفکیک می‌شوند؛ هیچ‌یک از این گونه‌ها تبخیر نمی‌شود.

۱۲ـ۳. $Na_2CO_3$ استاندارد اولیه را می‌توان با گرمادادن $NaHCO_3$ با خلوص استاندارد اولیه برای حدود یک‌ساعت در ۲۷۰ تا ۳۰۰°C به دست آورد. واکنش چنین است



$$2NaHCO_3(s) \longrightarrow Na_2CO_3(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

۱۲ـ۵. برای مثلاً تیتراسیون ۴۰ میلی‌لیتری

$$\text{جرم } KH(IO_3)_2 \text{ لازم} = ۴۰\ \text{mL} \times ۰٫۰۱۰\ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \times ۰٫۳۹۰\ \frac{\text{g}}{\text{mmol}} = ۰٫۱۶\ \text{g}$$

$$\text{جرم HBz لازم} = ۴۰\ \text{mL} \times ۰٫۰۱۰\ \frac{\text{mmol}}{\text{mL}} \times ۰٫۱۲۲\ \frac{\text{g}}{\text{mmol}} = ۰٫۰۴۹\ \text{g}$$

$KH(IO_3)_2$ مرجح است، زیرا خطای نسبی توزین با نمونهٔ ۰٫۱۶ گرمی در مقایسه با نمونهٔ ۰٫۰۴۹ گرمی کمتر خواهد بود.

۱۲ـ۸. (الف) ۱۷ g از KOH را حل و تا ۲٫۰ L رقیق کنید.

(ب) ۹٫۴ g از اسید را حل و تا ۲٫۰ L رقیق کنید.

(ج) حدود ۱۲۰ mL از واکنشگر را تا ۲٫۰ L رقیق کنید.

۱۲ـ۱۰. (الف) ۰٫۱۰۲۶ M (ب) $s$ = ۰٫۰۰۰۳۹ و ۰٫۳۸٪ = CV

۱۲ـ۱۲. (الف) ۰٫۱۳۸۸ M (ب) ۰٫۱۵۰۰ M

۱۲ـ۱۴. (الف) ۰٫۰۸۳۸۷ M (ب) ۰٫۱۰۰۷ M (ج) ۰٫۱۳۱۱ M

۱۲ـ۱۶. (الف) ۰٫۲۸ تا ۰٫۳۶ g $Na_2CO_3$

(ج) ۰٫۸۵ تا ۱٫۱ g HBz

(هـ) ۰٫۱۷ تا ۰٫۲۲ g THAM

۱۲ـ۱۷. (الف) ۰٫۰۶۷٪ (ب) ۰٫۱۶٪ (ج) ۰٫۰۴۳٪

۱۲ـ۱۹. ۰٫۱۲۱۷ g $H_2T$ / ۱۰۰ mL

۱۲ـ۲۱. (الف) ۴۶٫۲۵٪ $Na_2B_4O_7$ (ب) ۸۷٫۶۷٪ $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$

(ج) ۳۲٫۰۱٪ $B_2O_3$ (د) ۹٫۹۴٪ B

۱۲ـ۲۳. ۲۴٫۴٪ HCHO

۱۲-۲۵. ۷٫۰۷۹٪

۱۲-۲۷. $MgCO_3$

۱۲-۲۹. $۳٫۳۵ \times ۱۰^۳$ ppm $CO_2$

۱۲-۳۱. ۶٫۳۳۳٪ P

۱۲-۳۲. آنالیت ۱۳٫۸۶٪

۱۲-۳۳. آنالیت ۲۲٫۰۸٪

۱۲-۳۵. ۳٫۸۸۵٪ N

۱۲-۳۷. (الف) ۱۰٫۰۹٪ N (ج) ۴۷٫۶۱٪ $(NH_4)_2SO_4$

۱۲-۳۹. ۲۴٫۳۹٪ از $NH_4NO_3$ و ۱۵٫۲۳٪ از $(NH_4)_2SO_4$

۱۲-۴۰. ۶۹٫۸۴٪ KOH، ۲۱٫۰۴٪ $K_2CO_3$ و ۹٫۱۲٪ $H_2O$

۱۲-۴۲. (الف) ۱۸٫۱۵ mL (ب) ۴۵٫۳۷ mL
(ج) ۳۸٫۲۸ mL (د) ۱۲٫۲۷ mL

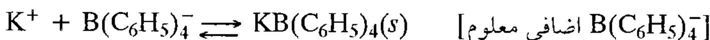
۱۲-۴۴. (الف) ۴٫۳۱۴ mg NaOH/mL
(ب) ۴٫۳۵۸ mg $NaHCO_3$/mL و ۷٫۹۸۵ mg $Na_2CO_3$/mL
(ج) ۴٫۳۹۶ mg NaOH/mL و ۳٫۴۵۵ mg $Na_2CO_3$/mL
(د) ۸٫۲۱۵ mg $Na_2CO_3$/mL
(هـ) ۱۳٫۴۶ mg $NaHCO_3$/mL

## فصل ۱۳

۱۳-۱. تعیین کلرید به روش فاجانز شامل یک تیتراسیون مستقیم است، در حالی‌که روش فولهارد به دو محلول استاندارد و یک مرحلهٔ صاف‌کردن برای حذف AgCl نیاز دارد.

۱۳-۳. برعکس $Ag_2CO_3$ و AgCN، انحلالپذیری AgI تحت تأثیر قدرت اسیدی قرار نمی‌گیرد و به‌علاوه کمتر از AgSCN حل می‌شود. لذا مرحلهٔ صاف‌کردن لازم نیست، در حالی‌که مورد دو ترکیب دیگر لازم است.

۱۳-۵. پتاسیم توسط رسوبگیری با مقداری اضافی از محلول استانداردی از سدیم‌ترافنیل بور تعیین می‌شود. سپس مقداری اضافی از $AgNO_3$ استاندارد اضافی می‌شود که یون ترافنیل‌بور اضافی را رسوب می‌دهد. آنگاه $AgNO_3$ اضافی با محلول استانداردی از $SCN^-$ تیتر می‌شود. واکنشها به صورت زیر است





سپس $AgNO_3$ اضافی توسط تیتراسیون فولهارد با KSCN تیتر می‌شود.

۱۳ـ۷. (الف) ۵۱٫۷۸ mL (ج) ۱۰٫۶۴ mL (ه) ۴۶٫۲۴ mL

۱۳ـ۹. (الف) ۴۴٫۷۰ mL (ج) ۱۴٫۸۷ mL

۱۳ـ۱۱. ٪۲۸٫۵

۱۳ـ۱۳. ۱۸٫۹ ppm $H_2S$

۱۳ـ۱۵. ٪۱٫۴۷۲ $P_2O_5$

۱۳ـ۱۶. آنالیت ۱۱۶٫۷ mg

۱۳ـ۱۹. ۰٫۰۷۰۵۲ M

۱۳ـ۲۰. تنها یکی از اتمهای کلر در هپتاکلر با $AgNO_3$ واکنش می‌دهد.

۱۳ـ۲۳. ۱۵٫۶۰ mg / قرص

۱۳ـ۲۴. ٪۲۱٫۵ $CH_2O$

۱۳ـ۲۵. ٪۰٫۴۳۴۸ $C_{19}H_{16}O_4$

۱۳ـ۲۸. ٪۱۰٫۶۰ $Cl^-$ و ٪۵۵٫۶۵ $ClO_4^-$

۱۳ـ۲۹.

(الف)

| $V_{NH_4SCN}$ (mL) | $[Ag^+]$ | $[SCN^-]$ | pAg |
|---|---|---|---|
| ۳۰٫۰۰ | $۹٫۰۹ \times ۱۰^{-۳}$ | $۱٫۲ \times ۱۰^{-۱۰}$ | ۲٫۰۴ |
| ۴۰٫۰۰ | $۳٫۸۵ \times ۱۰^{-۳}$ | $۲٫۹ \times ۱۰^{-۱۰}$ | ۲٫۴۲ |
| ۴۹٫۰۰ | $۳٫۳۸ \times ۱۰^{-۴}$ | $۳٫۳ \times ۱۰^{-۹}$ | ۳٫۴۷ |
| ۵۰٫۰۰ | $۱٫۰۵ \times ۱۰^{-۶}$ | $۱٫۰۵ \times ۱۰^{-۶}$ | ۵٫۹۸ |
| ۵۱٫۰۰ | $۳٫۳ \times ۱۰^{-۹}$ | $۳٫۳ \times ۱۰^{-۴}$ | ۸٫۴۸ |
| ۶۰٫۰۰ | $۳٫۷ \times ۱۰^{-۱۰}$ | $۲٫۹۴ \times ۱۰^{-۳}$ | ۹٫۴۳ |
| ۷۰٫۰۰ | $۲٫۱ \times ۱۰^{-۱۰}$ | $۵٫۲۶ \times ۱۰^{-۳}$ | ۹٫۶۸ |

(ج)

| $V_{NaCl}$ | $[Ag^+]$ | $[CL^-]$ | pAg |
|---|---|---|---|
| ۱۰٫۰۰ | $۳٫۷۵ \times ۱۰^{-۲}$ | $۴٫۸۵ \times ۱۰^{-۸}$ | ۱٫۴۳ |
| ۲۰٫۰۰ | $۱٫۵۰ \times ۱۰^{-۲}$ | $۱٫۲۱ \times ۱۰^{-۸}$ | ۱٫۸۲ |
| ۲۹٫۰۰ | $۱٫۲۷ \times ۱۰^{-۳}$ | $۱٫۴۳ \times ۱۰^{-۷}$ | ۲٫۹۰ |
| ۳۰٫۰۰ | $۱٫۳۵ \times ۱۰^{-۵}$ | $۱٫۳۵ \times ۱۰^{-۵}$ | ۴٫۸۷ |
| ۳۱٫۰۰ | $۱٫۴۸ \times ۱۰^{-۷}$ | $۱٫۲۳ \times ۱۰^{-۳}$ | ۶٫۸۳ |
| ۴۰٫۰۰ | $۱٫۷۰ \times ۱۰^{-۸}$ | $۱٫۰۷ \times ۱۰^{-۲}$ | ۷٫۷۷ |
| ۵۰٫۰۰ | $۹٫۷۱ \times ۱۰^{-۹}$ | $۱٫۸۸ \times ۱۰^{-۲}$ | ۸٫۰۱ |

(هـ)

| pBa | $[SO_4^{2-}]$ | $[Ba^{2+}]$ | $V_{Na_2SO_4}$ (mL) |
|---|---|---|---|
| ۱٫۶۰ | ۰٫۰ | ۲٫۵۰ × ۱۰$^{-۲}$ | ۰٫۰۰ |
| ۲٫۰۰ | ۱٫۱ × ۱۰$^{-۸}$ | ۱٫۰۰ × ۱۰$^{-۲}$ | ۱۰٫۰۰ |
| ۳٫۰۷ | ۱٫۳ × ۱۰$^{-۷}$ | ۸٫۴۸ × ۱۰$^{-۴}$ | ۱۹٫۰۰ |
| ۴٫۹۸ | ۱٫۰۵ × ۱۰$^{-۵}$ | ۱٫۰۵ × ۱۰$^{-۵}$ | ۲۰٫۰۰ |
| ۶٫۸۷ | ۸٫۲۰ × ۱۰$^{-۴}$ | ۱٫۳ × ۱۰$^{-۷}$ | ۲۱٫۰۰ |
| ۷٫۸۱ | ۷٫۱۴ × ۱۰$^{-۳}$ | ۱٫۵ × ۱۰$^{-۸}$ | ۳۰٫۰۰ |
| ۸٫۰۶ | ۱٫۲۵ × ۱۰$^{-۲}$ | ۸٫۸ × ۱۰$^{-۹}$ | ۴۰٫۰۰ |

## فصل ۱۴

۱ـ۱۴. (الف) *کی‌لیت* یک کمپلکس حلقه‌ای متشکل از یون فلزی و یک واکنشگر است که حاوی دو یا چند گروه الکترون‌ده در چنان موقعیتهایی است که می‌توانند با یون فلز پیوند دهند و یک ساختار حلقه‌ای ناجورحلقه را تشکیل دهند.

(ج) *لیگاند* گونه‌ای است که حاوی یک یا چند گروه زوج الکترون‌ده است که تمایل دارند پیوندهایی با یونهای فلزی تشکیل دهند.

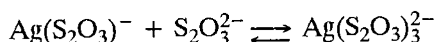
(هـ) *ثابت تشکیل مشروط* یک ثابت تعادل برای واکنش بین یک یون فلز و یک عامل کمپلکس‌ساز است و هنگامی به‌کار می‌رود که pH و یا غلظت سایر یونهای کمپلکس‌دهنده به‌دقت مشخص شده باشند.

(ز) *سختی آب* غلظت کلسیم کربنات است که هم‌ارز کل غلظت تمام کربناتهای فلزات دو والانسی در آب است.

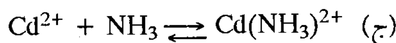
۲ـ۱۴. سه روش کلی برای انجام تیتراسیونهای با EDTA عبارت‌اند از (۱) تیتراسیون مستقیم، (۲) تیتراسیون معکوس و (۳) تیتراسیون جانشین. روش (۱) ساده و سریع است و تنها به یک واکنشگر استاندارد نیاز دارد. روش (۲) برای فلزاتی مفید است که به‌کندی با EDTA واکنش می‌دهند و تیتراسیون مستقیم آنها نامناسب است. مضافاً، این روش برای کاتیونهایی مفید است که برای آنها شناساگر مناسبی فراهم نیست. در نهایت، این روش برای تجزیهٔ نمونه‌های حاوی آنیونهایی مفید است که رسوبات کم محلولی با آنالیت در شرایط تجزیه‌ای تشکیل می‌دهند. روش (۳) به‌ویژه در مواردی مفید است که شناساگر مناسبی برای تیتراسیون مستقیم فراهم نیست.

۴ـ۱۴. (الف) 
$Ag^+ + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Ag(S_2O_3)^-$

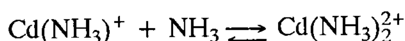
$$K_1 = \frac{[Ag(S_2O_3)^-]}{[Ag^+][S_2O_3^{2-}]}$$



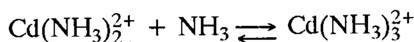
$$K_2 = \frac{[Ag(S_2O_3)_2^{3-}]}{[AgS_2O_3^-][S_2O_3^{2-}]}$$



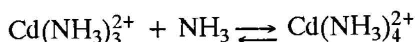
$$K_1 = \frac{[Cd(NH_3)^{2+}]}{[Cd^{2+}][NH_3]}$$



$$K_2 = \frac{[Cd(NH_3)_2^{2+}}{[Cd(NH_3)^{2+}][NH_3]}$$



$$K_3 = \frac{[Cd(NH_3)_3^{2+}}{[Cd(NH_3)_2^{2+}][NH_3]}$$

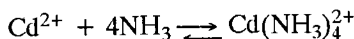


$$K_3 = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}}{[Cd(NH_3)_3^{2+}][NH_3]}$$

۵-۱۴. ثابت تشکیل کلی برابر است با حاصلضرب ثابتهای مرحله‌ای منفرد. لذا، ثابت کلی تشکیل $Cd(NH_3)_4^{2+}$ در مثال ۱۴-۴ (ج) چنین است،

$$\beta_۴ = K_۱K_۲K_۳K_۴ = \frac{[Cd(NH_3)_4^{2+}}{[Cd^{2+}][NH_3]^4}$$

که ثابت تعادل برای واکنش زیر است



۱۴ـ۸. 0٫01032 M EDTA

۱۴ـ۱۰. (الف) 39٫1 mL (ج) 41٫6 mL (هـ) 31٫2 mL

۱۴ـ۱۲. 3٫028% Zn

۱۴ـ۱۳. 0٫998 mg Cr/cm²

۱۴ـ۱۴. 1٫228% $Tl_2SO_4$

۱۴ـ۱۶. 213٫0 ppm $Fe^{2+}$ و 184٫0 ppm $Fe^{3+}$

۱۴ـ۱۸. 55٫16% Pb و 44٫86% Cd

۱۴ـ۲۰. 99٫7% ZnO و 0٫256% $Fe_2O_3$

۱۴ـ۲۲. 64٫68 ppm $K^+$

۱۴ـ۲۴. 8٫518% Pb، 24٫86% Zn، 64٫08% Cu و 2٫54% Sn

۱۴ـ۲۵. (الف) $4{,}6 \times 10^{9}$ (ب) $1{,}1 \times 10^{-12}$ (ج) $7{,}4 \times 10^{13}$

۱۴ـ۲۷.

| mL EDTA | pSr | mL EDTA | pSr |
|---|---|---|---|
| ۰٫۰۰ | ۲٫۰۰ | ۲۵٫۰۰ | ۵٫۳۷ |
| ۱۰٫۰۰ | ۲٫۳۰ | ۲۵٫۱۰ | ۶٫۱۶ |
| ۲۴٫۰۰ | ۳٫۵۷ | ۲۶٫۰۰ | ۷٫۱۶ |
| ۲۴٫۹۰ | ۴٫۵۷ | ۳۰٫۰۰ | ۷٫۸۶ |

## فصل ۱۵

۱۵ـ۱. (الف) *اکسایش* فرایندی است که در آن گونه‌ای الکترون از دست می‌دهد.

(ج) *پل‌نمکی* لولهٔ U شکلی است که با محلول غلیظ یک الکترولیت (اکثراً با محلول سیرشده‌ای از پتاسیم‌کلرید) پر شده است. این پل برای برقراری تماس الکتریکی بین دو نیم سلول سازندهٔ سلول الکتروشیمیایی به‌کار می‌رود. پل از تماس مستقیم محتوای دو نیم‌سلول با یکدیگر جلوگیری می‌کند.

(هـ) *معادلهٔ نرنست* پتانسیل الکتریکی یک نیم‌واکنش را به غلظت (دقیقاً فعالیت) شرکت‌کنندگان در واکنش مربوط می‌سازد.

۱۵ـ۲. (الف) *پتانسیل الکترود*، پتانسیل سلول الکتروشیمیایی است که در آن الکترود هیدروژن استاندارد به عنوان آند و نیم‌سلول مورد نظر به عنوان کاتد عمل می‌کند.

(ج) *پتانسیل الکترود استاندارد* برای یک نیم‌واکنش پتانسیل یک سلول متشکل از کاتدی است که در آن نیم‌واکنش انجام می‌شود و الکترود هیدروژن استاندارد به عنوان آند رفتار می‌کند. فعالیت تمام شرکت‌کنندگان در نیم‌واکنش برابر واحد است. مشخصهٔ

دیگر که می‌گوید الکترود هیدروژن استاندارد آند است به این معنی است که پتانسیل استاندارد برای نیم‌واکنش همیشه *پتانسیل کاهش* است.

(ه) *پتانسیل اکسایش* پتانسیل سلول الکتروشیمیایی است که در آن کاتد الکترود هیدروژن استاندارد است و نیم‌سلول مورد نظر به عنوان آند عمل می‌کند.

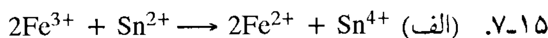
۱۵-۳. (الف) کاهش فرایندی است که توسط آن جسمی الکترون می‌گیرد؛ *عامل کاهنده* الکترون در اختیار می‌گذراد.

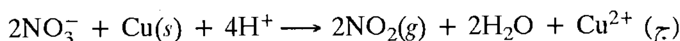
(ج) *آند* یک سلول الکتروشیمیایی الکترودی است که در آن اکسایش روی می‌دهد. *کاتد* الکترودی است که در آن کاهش انجام می‌شود.

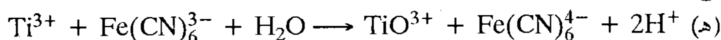
(ه) *پتانسیل الکترود استاندارد* پتانسیل سلول الکتروشیمیایی است که در آن الکترود هیدروژن استاندارد به عنوان آند عمل می‌کند و تمام شرکت‌کنندگان در فرایند کاتد فعالیت واحد دارند. پتانسیل فرمال این تفاوت را دارد که غلظتهای مولی واکنش‌دهنده‌ها و محصولات واحد است و *غلظت* گونه‌های دیگر در محلول به‌دقت مشخص شده‌اند.

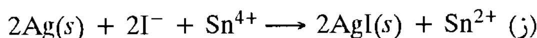
۱۵-۴. اولین پتانسیل استاندارد برای محلولی است که با $I_2$ سیرشده است و فعالیت $I_2(aq)$ به مقدار قابل توجهی کوچکتر از یک است. دومین پتانسیل برای یک نیم‌سلول *فرضی* است که در آن فعالیت $I_2(aq)$ واحد است. چنین سلولی، اگر وجود داشته باشد، پتانسیلی بزرگتر خواهد داشت، زیرا نیروی محرک برای کاهش در غلظت زیادتر $I_2$ بیشتر خواهد بود. دومین پتانسیل نیم‌سلول گرچه فرضی است، ولی برای محاسبهٔ پتانسیلهای الکترود برای محلولهایی که با $I_2$ سیرشده‌اند مفید است.

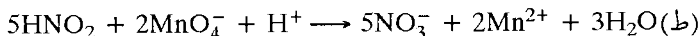
۱۵-۱۵. لازم است هیدروژن از درون الکترولیت در یک الکترود هیدروژن بجوشد تا محلول را با گاز سیرشده نگه‌دارد. تنها در این شرایط است که فعالیت هیدروژن ثابت است و لذا پتانسیل الکترود ثابت و تکرارپذیر است.

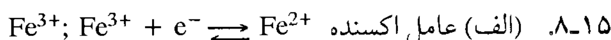
۱۵-۷. (الف) 
$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

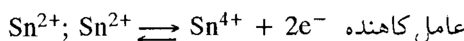
(ج) 
$2NO_3^- + Cu(s) + 4H^+ \longrightarrow 2NO_2(g) + 2H_2O + Cu^{2+}$

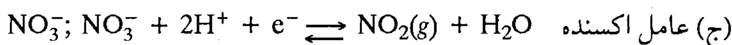
(ه) 
$Ti^{3+} + Fe(CN)_6^{3-} + H_2O \longrightarrow TiO^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} + 2H^+$

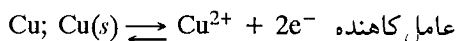
(ز) 
$2Ag(s) + 2I^- + Sn^{4+} \longrightarrow 2AgI(s) + Sn^{2+}$

(ط) 
$5HNO_2 + 2MnO_4^- + H^+ \longrightarrow 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$

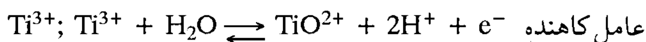
۱۵-۸. (الف) عامل اکسنده 
$Fe^{3+}; Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$

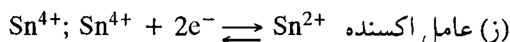
عامل کاهنده 
$Sn^{2+}; Sn^{2+} \rightleftharpoons Sn^{4+} + 2e^-$


(ج) عامل اکسنده $NO_3^-; NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2(g) + H_2O$

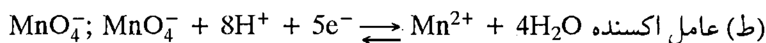

عامل کاهنده $Cu; Cu(s) \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2e^-$


(هـ) عامل اکسنده $Fe(CN)_6^{3-}; Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$

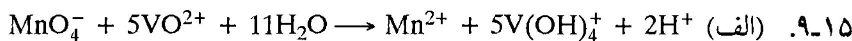

عامل کاهنده $Ti^{3+}; Ti^{3+} + H_2O \rightleftharpoons TiO^{2+} + 2H^+ + e^-$

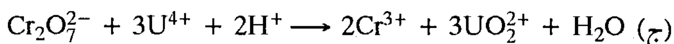

(ز) عامل اکسنده $Sn^{4+}; Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$

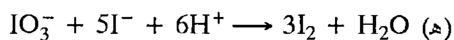

عامل کاهنده $Ag; Ag(s) + I^- \rightleftharpoons AgI(s) + e^-$

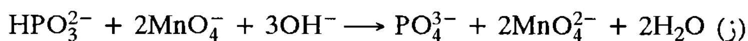

(ط) عامل اکسنده $MnO_4^-; MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

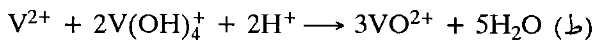

عامل کاهنده $HNO_2; HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons NO_3^- + 3H^+ + 2e^-$

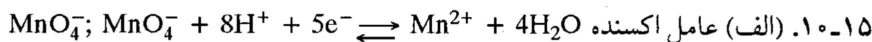

**۹ـ۱۵.** (الف) $MnO_4^- + 5VO^{2+} + 11H_2O \longrightarrow Mn^{2+} + 5V(OH)_4^+ + 2H^+$


(ج) $Cr_2O_7^{2-} + 3U^{4+} + 2H^+ \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3UO_2^{2+} + H_2O$

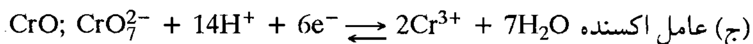

(هـ) $IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + H_2O$

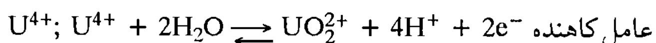

(ز) $HPO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 3OH^- \longrightarrow PO_4^{3-} + 2MnO_4^{2-} + 2H_2O$

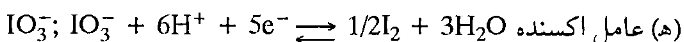

(ط) $V^{2+} + 2V(OH)_4^+ + 2H^+ \longrightarrow 3VO^{2+} + 5H_2O$

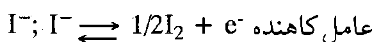

**۱۰ـ۱۵.** (الف) عامل اکسنده $MnO_4^-; MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$

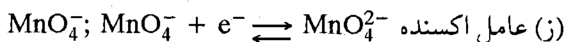

عامل کاهنده $VO^{2+}; VO^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons V(OH)_4^+ + 2H^+ + e^-$

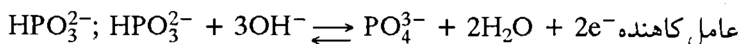

(ج) عامل اکسنده $CrO; CrO_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$

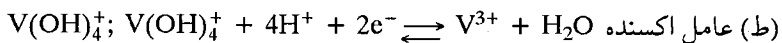

عامل کاهنده $U^{4+}; U^{4+} + 2H_2O \rightleftharpoons UO_2^{2+} + 4H^+ + 2e^-$

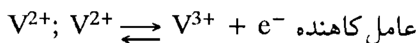

(هـ) عامل اکسنده $IO_3^-; IO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightleftharpoons 1/2I_2 + 3H_2O$


عامل کاهنده $I^-; I^- \rightleftharpoons 1/2I_2 + e^-$


(ز) عامل اکسنده $MnO_4^-; MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$


عامل کاهنده $HPO_3^{2-}; HPO_3^{2-} + 3OH^- \rightleftharpoons PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^-$


(ط) عامل اکسنده $V(OH)_4^+; V(OH)_4^+ + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons V^{3+} + H_2O$


عامل کاهنده $V^{2+}; V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^-$

.۱۱ـ۱۵

| (الف) |
| --- |
| $AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$ |
| $V^{2+} \rightleftharpoons V^{3+} + e^-$ |
| $Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$ |
| $Fe(CN)_6^{4-} \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{3-} + e^-$ |
| $V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$ |
| $Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2e^-$ |
| $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ |
| $Ag(s) + Br^- \rightleftharpoons AgBr(s) + e^-$ |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ |
| $Tl^+ \rightleftharpoons Tl^{3+} + 2e^-$ |

| $E^\circ$ | (ب)، (ج) |
| --- | --- |
| ۲٫۰۱ | $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ |
| ۱٫۲۵ | $Tl^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Tl^+$ |
| ۰٫۳۶ | $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ |
| ۰٫۰۷۳ | $AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag(s) + Br^-$ |
| −۰٫۲۵۶ | $V^{3+} + e^- \rightleftharpoons V^{2+}$ |
| −۰٫۷۶۳ | $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$ |

۱۳ـ۱۵. (الف) V ۰٫۲۹۷ (ب) V ۰٫۱۹۰
(ج) V ۰٫۱۵۲− (د) V ۰٫۰۴۸
(هـ) V ۰٫۰۰۷

۱۶ـ۱۵. (الف) V ۰٫۷۸ (ب) V ۰٫۱۹۸
(ج) V ۰٫۳۵۵− (د) V ۰٫۲۱۰
(هـ) V ۰٫۱۷۷ (و) V ۰٫۸۶

۱۵ـ۱۸. (الف) V ۰٫۲۸۰−، آند (ب) V ۰٫۰۹۰−، آند
(ج) V ۱٫۰۰۲، کاتد (د) V ۰٫۱۷۱، کاتد
(ه) V ۰٫۰۰۹−، کاتد

۱۵ـ۲۰. V ۰٫۳۹۰

۱۵ـ۲۲. V ۰٫۹۶۴−

۱۵ـ۲۴. V ۱٫۲۵−

۱۵ـ۲۵. V ۰٫۱۳

## فصل ۱٦

۱۶ـ۱. پتانسیل الکترود یک سیستم، پتانسیل الکترود تمام فرایندهای نیم‌سلول در تعادل در سیستم است.

۱۶ـ۴. به استثنای قابل توجه در نقطهٔ هم‌ارزی، داده‌های غلظتی لازم برای معادلهٔ نرنست یک شرکت‌کننده در تیتراسیون اکسایش / کاهش را می‌توان مستقیماً از استوکیومتری واکنش ارزیابی کرد. قبل از نقطهٔ هم‌ارزی، اطلاعات کافی برای آنالیت در دسترس است؛ بعد از نقطهٔ هم‌ارزی اطلاعات برای تیتران فراهم است.

۱۶ـ۶. منحنی تیتراسیون بی‌تقارن هنگامی مشاهده می‌شود که آنالیت و تیتران با نسبتی واکنش می‌دهند که ۱:۱ نیست.

۱۶ـ۷. (الف) V ۰٫۲۹۰−، الکترولیتی (ب) V ۲٫۰۳ گالوانی
(ج) V ۰٫۰۶۲−، الکترولیتی (د) V ۱٫۰۳۷ گالوانی
(ه) V ۰٫۵۵۱ گالوانی (و) V ۰٫۲۸۶ گالوانی

۱۶ـ۹. (الف) V ۰٫۶۳۱ (ج) V ۰٫۳۳۱ (ه) V ۰٫۶۲۰−

۱۶ـ۱۰. (الف) $Zn|Zn^{2+}$(۰٫۱۳۶۴ M)$||Pb^{2+}$(۰٫۰۸۴۸ M)$|Pb$
(ج) $Pt|TiO^{2+}$(۱٫۴۶ × ۱۰⁻۳ M), $Ti^{3+}$(۰٫۰۲۷۲۳ M),
$H^+$(۱٫۰۰ × ۱۰⁻۳ M)$||$SHE
(ه) $Ag|Ag^+$(۰٫۲۰۵۸ M)$||$KBr(۰٫۰۷۹۱ M), AgBr(sat'd)$|Ag$

۱۶ـ۱۱. (الف)
$$\frac{[Fe^{2+}][V^{3+}]}{[Fe^{3+}][V^{2+}]} = ۲٫۲ \times ۱۰^{۱۷}$$

(ج)
$$\frac{[VO^{2+}]^2[UO_2^{2+}]}{[V(OH)_4^+]^2\,[U^{4+}]} = ۳ \times ۱۰^{۲۲}$$

(هـ)
$$9 \times 10^{37} = \frac{[Ce^{3+}]^2[H_3AsO_4]}{[Ce^{4+}]^2[H_3AsO_3]}$$

(ز)
$$2.4 \times 10^{10} = \frac{[V^{3+}]^2}{[VO^{2+}][V^{2+}][H^+]^2}$$

۱۶ـ۱۲. (الف) ۰٫۲۵۸ V (ج) ۰٫۴۴۴ V
(هـ) ۰٫۹۵۱ V (ز) −۰٫۰۰۸ V

۱۶ـ۱۳. (الف) فنوسافارین (ج) ایندیگوتتراسولفونات یا آبی‌متیلن
(هـ) اریوگلوسین A (ز) هیچ

۱۶ـ۱۴.

| Vol ،mL | (الف) E ،V | (ج) E ،V | (هـ) E ،V |
|---|---|---|---|
| ۱۰٫۰۰ | −۰٫۲۹۲ | ۰٫۳۲ | ۰٫۳۱۶ |
| ۲۵٫۰۰ | −۰٫۲۵۶ | ۰٫۳۶ | ۰٫۳۳۴ |
| ۴۹٫۰۰ | −۰٫۱۵۶ | ۰٫۴۶ | ۰٫۳۸۴ |
| ۴۹٫۹۰ | −۰٫۰۹۶ | ۰٫۵۲ | ۰٫۴۱۴ |
| ۵۰٫۰۰ | −۰٫۰۱۷ | ۰٫۹۵ | ۱٫۱۷ |
| ۵۰٫۱۰ | −۰٫۰۷۴ | ۱٫۱۷ | ۱٫۴۸ |
| ۵۱٫۰۰ | −۰٫۱۰۴ | ۱٫۲۰ | ۱٫۴۹ |
| ۶۰٫۰۰ | −۰٫۱۳۳ | ۱٫۲۳ | ۱٫۵۰ |

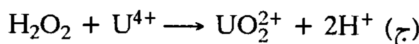
## فصل ۱۷

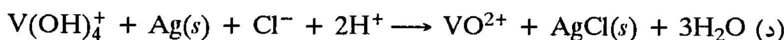
۱۷ـ۱. (الف)

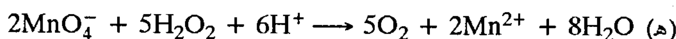
$$2Mn^{2+} + 5S_2O_8^{2-} + 8H_2O \longrightarrow 10SO_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+$$

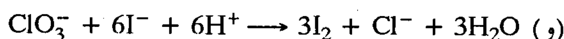
(ب)

$$NaBiO_3(s) + 2Ce^{3+} + 4H^+ \longrightarrow BiO^+ + 2Ce^{4+} + 2H_2O + Na^+$$

(ج)

$$H_2O_2 + U^{4+} \longrightarrow UO_2^{2+} + 2H^+$$

(د)

$$V(OH)_4^+ + Ag(s) + Cl^- + 2H^+ \longrightarrow VO^{2+} + AgCl(s) + 3H_2O$$

(هـ)

$$2MnO_4^- + 5H_2O_2 + 6H^+ \longrightarrow 5O_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

(و)

$$ClO_3^- + 6I^- + 6H^+ \longrightarrow 3I_2 + Cl^- + 3H_2O$$

۳ـ۱۷. تنها در حضور یون $Cl^-$، $Ag$ نقره یک عامل کاهندهٔ خیلی خوب برای پیش‌کاهش است. در حضور یون $Cl^-$، نیم‌واکنش انجام‌شده در دستگاه کاهندهٔ والدن چنین است:



$$Ag(s) + Cl^- \longrightarrow AgCl(s) + e^-$$

اضافی HCl تمایل این واکنش را توسط اثر یون مشترک افزایش می‌دهد.

۵ـ۱۷.

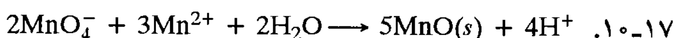


$$UO_2^{2+} + 2Ag(s) + 4H^+ + 2Cl^- \longrightarrow U^{4+} + 2AgCl(s) + H_2O$$

۷ـ۱۷. محلولهای استاندارد کاهنده‌ها به علت تمایل به اکسایش با هوا، کاربرد نسبتاً محدودی دارند.

۸ـ۱۷. محلولهای استاندارد $KMnO_4$ به‌ندرت برای تیتراسیون محلولهای حاوی HCl دارند، زیرا $MnO_4^-$ تمایل دارد تا $Cl^-$ را به $Cl_2$ اکسید کند و لذا باعث مصرف اضافی $MnO_4^-$ شود.

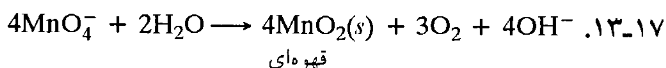
۱۰ـ۱۷.



$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \longrightarrow 5MnO(s) + 4H^+$$

۱۲ـ۱۷. محلولهای استاندارد پرمنگنات و تیوسولفات معمولاً در تاریکی نگهداری می‌شوند، زیرا واکنش تجزیهٔ آنها توسط نور کاتالیز می‌شود.

۱۳ـ۱۷.



$$4MnO_4^- + 2H_2O \longrightarrow \underset{\text{قهوه‌ای}}{4MnO_2(s)} + 3O_2 + 4OH^-$$

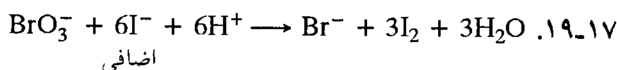
۱۵ـ۱۷. ید به اندازهٔ کافی در آب حل نمی‌شود تا واکنشگر استاندارد مفیدی تولید کند. ید به علت تشکیل کمپلکس تری‌یدید، در محلولی حل می‌شود که حاوی مقداری اضافی یدید باشد. سرعتی که در آن حل می‌شود با زیادشدن غلظت یدید افزایش می‌یابد. به این دلیل، ید همیشه در محلول غلیظی از پتاسیم یدید حل و پس از انحلال کامل محلول رقیق می‌شود.

۱۷ـ۱۷.

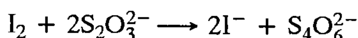


$$S_2O_3^{2-} + H^+ \longrightarrow HSO_3^- + S(s)$$

۱۹ـ۱۷.

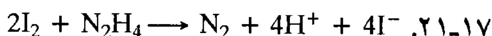


$$BrO_3^- + \underset{\text{اضافی}}{6I^-} + 6H^+ \longrightarrow Br^- + 3I_2 + 3H_2O$$



$$I_2 + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2I^- + S_4O_6^{2-}$$

۲۱ـ۱۷.



$$2I_2 + N_2H_4 \longrightarrow N_2 + 4H^+ + 4I^-$$

۲۳ـ۱۷. (الف) ۰٫۱۱۲۲ M $Ce^{4+}$ (ج) ۰٫۰۲۲۴۵ M $MnO_4^-$

(هـ) ۰٫۰۲۸۰۶ M $IO_3^-$

۲۴ـ۱۷. ۲٫۵۷۴ g از $K_2Cr_2O_7$ را حل و تا ۲۵۰٫۰ mL رقیق کنید.

۱۷ـ۲۶. حدود ۲۴ g از $KMnO_4$ را در ۱٫۵ L $H_2O$ حل کنید.

۱۷ـ۲۸. ۰٫۰۱۵۱۸ M $KMnO_4$

۱۷ـ۳۰. ۰٫۰۶۷۱۱ M $Na_2S_2O_3$

۱۷ـ۳۲. (الف) ۱۴٫۷۲٪ Sb (ب) ۲۰٫۵۴٪ $Sb_2S_3$

۱۷ـ۳۴. آنالیت ۹٫۳۸٪

۱۷ـ۳۵. (الف) ۳۲٫۰۸٪ Fe (ب) ۴۵٫۸۶٪ $Fe_2O_3$

۱۷ـ۳۷. ۰٫۰۳۰۷۴ M $H_2NOH$

۱۷ـ۳۹. ۵۶٫۵۳٪ $KClO_4$

۱۷ـ۴۱. ۰٫۷۰۱٪ $As_2O_3$

۱۷ـ۴۳. ۳٫۶۴٪ $C_2H_5SH$

۱۷ـ۴۵. ۲٫۶۳۵٪ KI

۱۷ـ۴۶. ۲۱٫۰۷٪ Cr و ۶۹٫۰۷٪ Fe

۱۷ـ۴۸. ۰٫۵۵۵۴ g Tl

۱۷ـ۴۹. ۱۰٫۴ ppm $SO_2$

۱۷ـ۵۱. ۱۹٫۵ ppm $H_2S$

## فصل ۱۸

۱۸ـ۱. (الف) الکترود نشان‌دهنده الکترودی است که در پتانسیل‌سنجی به‌کار می‌رود و به تغییرات فعالیت یون یا مولکول آنالیت پاسخ می‌دهد.
(ج) الکترود نوع اول یک الکترود فلزی است که برای تعیین غلظت کاتیون خود در محلول مورد استفاده قرار می‌گیرد.

۱۸ـ۲. (الف) پتانسیل اتصال مایع پتانسیلی است که بین سطح تماس بین دو محلولی که ترکیب الکترولیت آنها متفاوت است، برقرار می‌شود.

۱۸ـ۳. (الف) الکترود نوع اول برای Hg(II) شکل $Hg^{2+}\ (x\,M)|Hg$ || را خواهد داشت،

$$E_{Hg} = E^{\circ}_{Hg} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\log\frac{۱}{[Hg^{2+}]} = E^{\circ}_{Hg} - \frac{۰٫۰۵۹۲}{۲}\,pHg$$

(ب) الکترود نوع دوم برای EDTA شکل $HgY^{2-}\ (y\,M)$ و $Y^{4-}\ (x\,M)|Hg$ || را خواهد داشت، که مقدار کوچک و ثابتی از $HgY^{2-}$ به محلول آنالیت اضافه می‌شود. در اینجا، پتانسیل الکترود جیوه با رابطهٔ زیر داده می‌شود

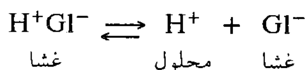
$$E_{\text{Hg}} = K - \frac{0.0592}{2}\log[\text{Y}^{4-}] = K + \frac{0.0592}{2}\text{pY}$$

که

$$K = E^{\circ}_{\text{HgY}^{2-}} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{a_{\text{HgY}^{2-}}}$$

$$\cong 0.21 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[\text{HgY}^{2-}]}$$

۱۸ـ۵. پتانسیل وابسته به pH ی که در عرض یک غشای شیشه‌ای به وجود می‌آید، از تفاوت در موقعیت تعادلهای تفکیک بر روی هر یک از دو سطح ناشی می‌شود. این تعادلها با معادلهٔ زیر تشریح می‌شود.


$$\underset{\text{غشا}}{H^+Gl^-} \rightleftharpoons \underset{\text{محلول}}{H^+} + \underset{\text{غشا}}{Gl^-}$$

سطحی که در معرض محلول قرار دارد، غلظت یون هیدروژن بیشتری دارد، بنابراین نسبت به سطح دیگر مثبت می‌شود. این اختلاف بار، یا پتانسیل، هنگامی‌که pH محلول در یک طرف غشا ثابت نگه‌داشته می‌شود، به عنوان یک پارامتر تجزیه‌ای به‌کار می‌رود.

۱۸ـ۷. عدم قطعیتهایی که در اندازه‌گیری pH ممکن است با آنها برخورد کنیم عبارت‌اند از (۱) خطای اسیدی در محلولهای بسیار اسیدی، (۲) خطای قلیایی در محلولهای شدیداً قلیایی، (۳) خطای ناشی از تفاوت بین قدرت یونی استانداردهای درجه‌بندی و محلول آنالیت، (۴) عدم قطعیتهای مربوط به pH بافرهای استاندارد، (۵) پتانسیلهای اتصال تکرارناپذیر، هنگامی‌که نمونه‌های با قدرت یونی کم اندازه‌گیری می‌شوند، و (۶) آب‌زدایی سطح الکترود کار.

۱۸ـ۹. خطای قلیایی هنگامی‌ایجاد می‌شود که الکترود شیشه‌ای برای اندازه‌گیری pH محلولهایی که مقادیر pH در گسترهٔ ۱۰ تا ۱۲ یا بزرگتر دارند، به‌کار رود. در حضور یونهای قلیایی، سطح شیشه نه تنها به هیدروژن، بلکه به یونهای قلیایی نیز حساس می‌شود. در نتیجه مقادیر pH کم حاصل می‌شود.

۱۸ـ۱۱. اندازه‌گیری پتانسیل‌سنجی مستقیم pH، روشی توانمند است. یعنی، pH یک قطره از محلول با پنج لیتر از آن محلول، یکسان خواهد بود. اطلاعات حاصل از تیتراسیون پتانسیل‌سنجی وسیع است، به مقدار یونهای هیدرونیوم در نمونه بستگی دارد.

۱۸ـ۱۲. (الف) $0.354$ V (ب) $\text{SCE}\,||\,\text{IO}_3^-(x\text{M}),\ \text{AgIO}_3(\text{sat'd})\,|\,\text{Ag}$

(ج) $\text{pIO}_3 = (E_{\text{cell}} - 0.110)/0.0592$ (د) ۳٫۱۱

۱۸ـ۱۴. (الف) $SCE||SCN^-(x\,M), AgSCN(sat'd)|Ag$

(ج) $SCE||SO_3^{2-}(x\,M), Ag_2SO_3(sat'd)|Ag$

۱۸ـ۱۵. (الف) $pSCN = (E_{cell} + ۰٫۱۵۳) / ۰٫۰۵۹۲$

(ج) $pSO_3 = ۲(E_{cell} - ۰٫۱۴۶) / ۰٫۰۵۹۲$

۱۸ـ۱۶. (الف) ۴٫۶۵ (ج) ۵٫۲۰

۱۸ـ۱۷. ۶٫۷۶

۱۸ـ۱۹. (الف) $۰٫۱۵۷\,V$ (ب) $-۰٫۰۲۶\,V$

۱۸ـ۲۱. (الف) $pH = ۱۲٫۶۲۹$ و $a_{H^+} = ۲٫۳۵ \times ۱۰^{-۱۳}$

(ب) $pH = ۵٫۵۷۹$ و $a_{H^+} = ۲٫۶۴ \times ۱۰^{-۶}$

(ج) برای قسمت (الف)، $a_{H^+} = ۲٫۱۷ \times ۱۰^{-۱۳}$ تا $۲٫۵۴ \times ۱۰^{-۱۳}$

برای قسمت (ب)، $a_{H^+} = ۲٫۴۴ \times ۱۰^{-۶}$ تا $۲٫۸۵ \times ۱۰^{-۶}$

۱۸ـ۲۳. $۲٫۰ \times ۱۰^{-۶}$

۱۸ـ۲۵. ۱۳۶ g HA/mol

۱۸ـ۲۷.

(الف)

| mL واکنشگر | E vs. SCE, V | mL واکنشگر | E vs. SCE, V |
|---|---|---|---|
| ۵٫۰۰ | ۰٫۵۸ | ۴۹٫۰۰ | ۰٫۶۶ |
| ۱۰٫۰۰ | ۰٫۵۹ | ۵۰٫۰۰ | ۰٫۸۰ |
| ۱۵٫۰۰ | ۰٫۶۰ | ۵۱٫۰۰ | ۱٫۱۰ |
| ۲۵٫۰۰ | ۰٫۶۱ | ۵۵٫۰۰ | ۱٫۱۴ |
| ۴۰٫۰۰ | ۰٫۶۲ | ۶۰٫۰۰ | ۱٫۱۵ |

## فصل ۱۹

۱۹ـ۱. (الف) *قطبش غلظتی* حالتی است که در آن، جریان در یک سلول الکتروشیمیایی به وسیلهٔ سرعتی که در آن واکنشگرها به سطح یکی یا هر دو الکترود آورده می‌شوند یا از آنها دور می‌شوند، محدود می‌شود. *قطبش سینتیکی* حالتی است که در آن، جریان در یک سلول الکتروشیمیایی به وسیلهٔ سرعتی که در آن الکترونها بین سطوح الکترود و واکنش‌دهنده‌های موجود در محلول انتقال می‌یابند، محدود می‌شود. برای هر یک از دو نوع قطبش، دیگر جریان متناسب با پتانسیل سلول نیست.

(ج) هم *کولن* و هم *فارادی* واحدهای کمیت بار یا الکتریسیته‌اند. اولی، کمیت انتقال‌یافته توسط جریان یک آمپری در یک ثانیه است؛ دومی معادل ۹۶٫۴۹۵کولن یا

یک مول الکترون است.
(هـ) *مدار برقکافت* شامل یک الکترود کار و یک الکترود مقابل است. *مدار کنترل* پتانسیل اعمال‌شده را طوری تنظیم می‌کند که پتانسیل بین الکترود کار و یک الکترود مرجع در مدار کنترل، ثابت و در سطحی مطلوب باشد.

۱۹ـ۲. (الف) *چگالی جریان* برابر است با جریان در یک الکترود تقسیم بر مساحت سطح آن الکترود. معمولاً، واحد آن، آمپر بر سانتیمترمربع است.
(ج) *تیتراسیون کولن‌سنجی* یک روش الکتروشیمیایی است که در آن، جریان ثابتی با اندازهٔ معلوم، واکنشگری را تولید می‌کند که با آنالیت واکنش می‌دهد. زمان لازم جهت تولید واکنشگر کافی برای کامل‌شدن واکنش اندازه‌گیری می‌شود.
(هـ) *بازدهٔ جریان* معیاری از توافق بین تعداد فارادی جریان و تعداد مولهای واکنش‌دهندهٔ اکسیده یا کاهیده در یک الکترود کار است.

۱۹ـ۳. انتقال جرم در یک سلول الکتروشیمیایی از یک یا چند مورد زیر ناشی می‌شود: (۱) *نفوذ* که ناشی از تفاوت غلظت بین سطح الکترود و تودهٔ محلول است؛ (۲) *مهاجرت* که در نتیجهٔ جاذبه یا دافعه الکتروستاتیک ایجاد می‌شود، و (۳) همرفت که از هم‌زدن، ارتعاش یا اختلاف دما ناشی می‌شود.

۱۹ـ۵. هم قطبش سینتیکی و هم قطبش غلظتی باعث می‌شوند تا پتانسیل سلول منفی‌تر از پتانسیل ترمودینامیکی شود. قطبش غلظتی از سرعت کندی که در آن واکنشگرها یا محصولات به سطوح الکترود انتقال می‌یابند، یا از آنها دور می‌گردند ناشی می‌شود. قطبش سینتیکی از سرعت کند واکنشهای الکتروشیمیایی در سطح الکترودها ناشی می‌شود.

۱۹ـ۷. با قطبش سینتیکی اغلب هنگامی برخورد می‌کنیم که محصول واکنش یک گاز است، به‌ویژه هنگامی‌که الکترود یک فلز نرم مانند جیوه، روی یا مس باشد. این قطبش در دماهای پایین و چگالی جریان زیاد تحقق می‌یابد.

۱۹ـ۹. دما، چگالی جریان، کمپلکس‌شدن آنالیت و همرسوبی یک گاز بر خواص فیزیکی یک رسوب در وزن‌سنجی الکتروشیمیایی تأثیر می‌گذارند.

۱۹ـ۱۱. (الف) *آمپرپا* وسیله‌ای است که جریان ثابتی را برای سلول برقکافت فراهم می‌کند.
(ب) *پتانسیل‌پا*، پتانسیل اعمال‌شده را طوری کنترل می‌کند که پتانسیل ثابتی بین الکترود کار و یک الکترود مرجع برقرار شود.

۱۹ـ۱۳. گونهٔ تولیدشده در الکترود مقابل، در اثر واکنش‌دادن با محصول الکترود کار، یک مزاحم بالقوه است.

۱۹ـ۱۵. (ب) $۶٫۲ \times ۱۰^{۱۶}$ کاتیون

۱۶ـ۱۹. (الف) ‎−۰٫۷۳۸ V‎ (ج) ‎−۰٫۳۳۷ V‎

۱۷ـ۱۹. ‎−۰٫۹۱۳ V‎

۱۹ـ۱۹. (الف) ‎−۰٫۶۷۶ V‎ (ب) ‎−۰٫۳۶ V‎ (ج) ‎−۱٫۵۴ V‎ (د) ‎−۱٫۶۷ V‎

۲۱ـ۱۹. (الف) ‎−۰٫۹۴ V‎ (ب) ‎−۰٫۳۵ V‎ (ج) ‎−۲٫۰۹ V‎ (د) ‎−۲٫۳۷ V‎

۲۳ـ۱۹. (الف) $[BiO^+] = ۵ \times ۱۰^{-۲۸}$ (ب) ‎۰٫۱۰۳ V‎

۲۵ـ۱۹. (الف) جداسازی ممکن نیست. (ب) جداسازی امکانپذیر است.
(ج) ‎−۰٫۰۹۹ V‎ تا ‎−۰٫۰۱۴ V‎

۲۶ـ۱۹. (الف) $\Delta E^\circ = ۰٫۲۳۷ V$ (ج) $\Delta E^\circ = ۰٫۰۳۹۵ V$
(هـ) $\Delta E^\circ = ۰٫۱۱۸ V$ (ز) $\Delta E^\circ = ۰٫۲۷۶ V$
(ط) $\Delta E^\circ = ۰٫۰۷۸۹ V$

۲۷ـ۱۹. (الف) ۲۸٫۴ دقیقه (ب) ۹٫۴۷ دقیقه

۲۹ـ۱۹. ‎۱۱۲٫۶ g/eq‎

۳۱ـ۱۹. ‎۷۹٫۵ ppm‎ $CaCO_3$

۳۳ـ۱۹. ‎۴٫۰۶٪‎ $C_6H_5NO_2$

۳۵ـ۱۹. ‎۲٫۴۷۱٪‎ $CCl_4$ و ‎۱٫۸۵۴٪‎ $CHCl_3$

۳۷ـ۱۹. ‎۵۰٫۹ μg‎ $C_6H_5NH_2$

## فصل ۲۰

۱ـ۲۰. (ب) *فوتولوله*، یک لولهٔ خلأ مجهز به کاتد فوتو نشرکننده است. مقاومت این وسیله زیاد است و به پتانسیل ‎۹۰ V‎ یا بیشتر برای تولید یک فوتو جریان نیاز دارد. جریانها معمولاً آن‌قدر کوچک‌اند که به تقویت قابل ملاحظه‌ای قبل از اندازه‌گیری نیاز دارند. *سلول فوتوولتایی* شامل یک نیم‌رسانای حساس به نور است که بین دو الکترود، قرار گرفته است. هنگامی‌که تابش توسط لایهٔ نیم‌رسانا جذب می‌شود، جریانی بین الکترودها برقرار می‌گردد. جریان معمولاً به حدی بزرگ است که می‌توان آن‌را مستقیماً با یک ریزآمپرسنج اندازه‌گیری کرد. مزایای فوتولوله، عبارت‌اند از حساسیت و گسترهٔ طول‌موج بیشتر و همچنین تکرارپذیری بهتر، مزایای فوتوسلول عبارت‌اند از سادگی، قیمت پایین و مقاوم‌بودن. علاوه بر این، به منبع توان خارجی یا مدار الکترونیکی پیچیده‌ای نیاز ندارد. با وجود این، استفاده از آن به تابش مرئی محدود می‌شود و همچنین از فرسودگی رنج می‌برد که در نتیجهٔ آن خروجی الکتریکی به‌تدریج با زمان، کاهش می‌یابد.

(د) یک *آشکارساز فوتونی* هنگامی علامت الکتریکی تولید می‌کند که فوتونهای تابش

توسط سطح فوتو نشرکننده الکترود جذب شوند. یک *آشکارساز گرمایی* به افزایش دمای ناشی از جذب تابش توسط سطح سیاه‌شدهٔ آشکارساز پاسخ می‌دهد. آشکارسازهای فوتونی معمولاً حساستر از آشکارسازهای گرمایی‌اند و کمتر تحت تأثیر مزاحمت ناشی از تغییرات دمای محیط قرار می‌گیرند.

۲۰ـ۳. فوتونهای ناحیهٔ زیرقرمز طیف، انرژی کافی ندارند تا باعث فوتو نشرکنندگی کاتد یک لوله فوتو تکثیرکننده شوند.

۲۰ـ۵. لامپ تنگستن / *هالوژن* شامل مقدار کمی ید در محفظه کوارتزی تخلیه‌شده‌ای است که یک رشتهٔ تنگستن در آن قرار دارد. ید عمر لامپ را زیاد می‌کند و اجازه می‌دهد تا در دماهای بالاتر عمل کند. ید با تنگستن گازی که از رشته متصاعد می‌شود ترکیب می‌گردد و باعث می‌شود تا فلز مجدداً رسوب کند و به این ترتیب به عمر لامپ می‌افزاید.

۲۰ـ۶. (الف) $۱٫۱۳ \times ۱۰^{۱۸}$ Hz (ج) $۴٫۳۱۸ \times ۱۰^{۱۴}$ Hz (هـ) $۱٫۵۳ \times ۱۰^{۱۳}$ Hz

۲۰ـ۷. (الف) ۲۵۲٫۸ cm (ج) ۲۸۶ cm

۲۰ـ۹. $۱٫۰۰ \times ۱۰^{۱۴}$ Hz تا $۱٫۶۲ \times ۱۰^{۱۵}$ Hz

$۳٫۳۳ \times ۱۰^{۳}\ cm^{-۱}$ تا $۵٫۴۱ \times ۱۰^{۴}\ cm^{-۱}$

۲۰ـ۱۱. ۱۳۶ cm و $۱٫۴۶ \times ۱۰^{-۲۵}$ J

۲۰ـ۱۲. (الف) ۴۳۶ nm

## فصل ۲۱

۲۱ـ۱. (الف) *رنگساز*، یک گروه عاملی آلی است که تابش را در نواحی مرئی / فرابنفش جذب می‌کند.

(ج) تابشی که متشکل از یک طول‌موج منفرد باشد، *تکفام* نامیده می‌شود.

(هـ) *طیف جذبی* نمودار یک خاصیت طیفی (جذب، لگاریتم جذب، ضریب جذب، عبور) به عنوان محور عمودی و طول‌موج، عدد موجی یا فرکانس به عنوان محور افقی است.

۲۱ـ۲. (الف) جذب $A$ و عبور $T$ به وسیلهٔ معادله زیر با یکدیگر در ارتباط‌اند

$$A = -\log T = \log \frac{۱}{T}$$

۲۱ـ۴. انحرافات از قانون بیر در نتیجهٔ عدم استفاده از تابش تکفام، وجود تابش هرز، عدم قطعیتهای تجربی در اندازه‌گیری مقادیر جذب پایین، برهم‌کنشهای مولکولی در جذب

بالا، تفکیک / تجمع وابسته به غلظت، تحقق می‌یابند.

۲۱ـ۶. محلول $Cu(NH_3)_4^{2+}$ آبی رنگ است، زیرا این یون تابش زرد را جذب می‌کند و تابش آبی را بدون تغییر عبور می‌دهد.

۲۱ـ۸. (الف) $cm^{-1}\ ppm^{-1}$ — (ج) $cm^{-1}$ ٪$^{-1}$

۲۱ـ۹. (الف) $T$ = ۶۷٫۳٪ — $c$ = ۴٫۰۷ × ۱۰$^{-۵}$ M

$c_{ppm}$ = ۸٫۱۳ ppm — $a$ = ۲٫۱۱ × ۱۰$^{-۲}$ $cm^{-1}\ ppm^{-1}$

(ج) $T$ = ۳۰٫۲٪ — $c$ = ۶٫۵۴ × ۱۰$^{-۵}$ M

$c_{ppm}$ = ۱۳٫۱ ppm — $a$ = ۰٫۰۳۹۷ $cm^{-1}\ ppm^{-1}$

(هـ) $A$ = ۰٫۶۳۸ — $T$ = ۲۳٫۰٪

$c_{ppm}$ = ۳۴۲ ppm — $a$ = ۱٫۸۷ × ۱۰$^{-۲}$ $cm^{-1}\ ppm^{-1}$

(ز) $T$ = ۱۵٫۹٪ — $c$ = ۱٫۶۸ × ۱۰$^{-۴}$ M

$\varepsilon$ = ۳٫۱۷ × ۱۰$^{۳}$ $L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$

$a$ = ۰٫۱۵۸ $cm^{-1}\ mol^{-1}$

(ط) $c$ = ۲٫۶۲ × ۱۰$^{-۵}$ M — $A$ = ۱٫۲۸۱

$b$ = ۵٫۰۰ cm — $a$ = ۰٫۰۴۸۹ $ppm^{-1}\ mol^{-1}$

۲۱ـ۱۰. (الف) ۸۸٫۹٪ (ج) ۴۱٫۸٪ (هـ) ۳۲٫۷٪

۲۱ـ۱۱. (الف) ۰٫۵۹۳ (ج) ۰٫۴۸۴ (هـ) ۱٫۰۷

۲۱ـ۱۲. (الف) ۷۹٫۱٪ (ج) ۱۷٫۵٪ (هـ) ۱۰٫۷٪

۲۱ـ۱۳. (الف) ۰٫۸۹۴ (ج) ۰٫۷۸۵ (هـ) ۱٫۳۷

۲۱ـ۱۴. ۱٫۸۰ × ۱۰$^{۴}$ $L\ cm^{-1}\ mol^{-1}$

۲۱ـ۱۶. (الف) ۰٫۱۷۵ (ب) ۰٫۳۵۰

(ج) ۶۶٫۸٪ و ۴۴٫۷٪ (د) ۰٫۴۷۶

۲۱ـ۱۷. ۰٫۰۵۳۰

۲۱ـ۱۹. (الف) ۰٫۵۹۰ (ب) ۲۵٫۷٪

(ج) ۱٫۷۰ × ۱۰$^{-۵}$ M (د) ۲٫۵۰ cm

۲۱ـ۲۰. (الف)

| $c$ شناساگر، M | $A_{۴۳۰}$ | $A_{۶۰۰}$ |
|---|---|---|
| ۳٫۰۰ × ۱۰$^{-۴}$ | ۱٫۵۴ | ۱٫۰۶ |
| ۲٫۰۰ × ۱۰$^{-۴}$ | ۰٫۹۳۵ | ۰٫۷۷۷ |
| ۱٫۰۰ × ۱۰$^{-۴}$ | ۰٫۳۸۳ | ۰٫۴۵۵ |
| ۰٫۵۰۰ × ۱۰$^{-۴}$ | ۰٫۱۴۹ | ۰٫۲۶۱ |
| ۰٫۲۵۰ × ۱۰$^{-۴}$ | ۰٫۰۵۶ | ۰٫۱۴۵ |

## فصل ۲۲

۲۲ـ۲. حداقل، تابش نشرشده توسط منبع یک دستگاه تک‌پرتوی باید به اندازه کافی پایدار باشد تا تنظیم $T$٪ ۰، $T$٪ ۱۰۰ و اندازه‌گیری $T$ برای نمونه را ممکن سازد.

۲۲ـ۴. pH، غلظت الکترولیت، دما

۲۲ـ۶. ۱٫۶ × ۱۰$^{-۵}$M تا ۸٫۶ × ۱۰$^{-۵}$M

۲۲ـ۸. ۵٫۴ × ۱۰$^{-۵}$M تا ۱٫۲ × ۱۰$^{-۳}$M

۲۲ـ۱۰. (الف) $T$ = ۲۶٫۱٪، $A$ = ۰٫۵۸۳

(ج) $T$ = ۶٫۸۲٪، $A$ = ۱٫۱۶۶

۲۲ـ۱۱. (ب) ۰٫۴۷۱ (د) ۱۱٫۴٪

۲۲ـ۱۴. قبل از نقطه هم‌ارزی، جذب به طور خطی کاهش می‌یابد و به محض عبور از نقطه هم‌ارزی، به مقدار ثابت تقریباً صفر می‌رسد.

۲۲ـ۱۶. Co ٪۰٫۰۲۱۴

۲۲ـ۱۸. (الف) Co ۵٫۴۸ × ۱۰$^{-۵}$M و Ni ۱٫۳۱ × ۱۰$^{-۴}$M

(ج) Co ۲٫۲۰ × ۱۰$^{-۴}$M و Ni ۴٫۴۱ × ۱۰$^{-۵}$M

۲۲ـ۲۱. (الف) ۰٫۴۹۲ (ج) ۰٫۱۹۰

۲۲ـ۲۲. (الف) ۰٫۳۰۱ (ج) ۰٫۴۹۱

۲۲ـ۲۳. برای محلول الف، pH = ۵٫۶۰

برای محلول ج، pH = ۴٫۸۰

۲۲ـ۲۴. (الف)

| $\lambda$ | $A$ | $\lambda$ | $A$ | $\lambda$ | $A$ |
|---|---|---|---|---|---|
| ۴۲۰ | ۰٫۴۱۴ | ۴۷۰ | ۰٫۴۹۰ | ۵۸۵ | ۰٫۱۲۳ |
| ۴۴۵ | ۰٫۵۱۰ | ۵۱۰ | ۰٫۳۲۱ | ۵۹۵ | ۰٫۱۱۴ |
| ۴۵۰ | ۰٫۵۱۳ | ۵۵۰ | ۰٫۱۷۰ | ۶۱۰ | ۰٫۱۰۳ |
| ۴۵۵ | ۰٫۵۱۳ | ۵۷۰ | ۰٫۱۳۹ | ۶۵۰ | ۰٫۰۸۲ |

۲۲ـ۲۶.

| | $c_Q$، M | $c_p$، M |
|---|---|---|
| (الف) | ۴٫۹۱ × ۱۰$^{-۵}$ | ۲٫۰۸ × ۱۰$^{-۴}$ |
| (ج) | ۶٫۱۰ × ۱۰$^{-۵}$ | ۸٫۳۷ × ۱۰$^{-۵}$ |
| (هـ) | ۹٫۶۵ × ۱۰$^{-۵}$ | ۲٫۱۱ × ۱۰$^{-۴}$ |

۲۲ـ۲۷. (ب) $A_{۵۱۰} = ۰٫۰۳۹۴۹ c_{Fe} - ۰٫۰۰۱۰۰۸$
(ج) $s_b = ۲٫۷ \times ۱۰^{-۳}$ و $s_m = ۱٫۱ \times ۱۰^{-۴}$

۲۲ـ۲۸.

| | $c_{Fe}$ ppm | درصد نسبی، $s_c$ نتیجه ۱ | نتیجه ۳ |
|---|---|---|---|
| (الف) | ۳٫۶۵ | ۲٫۸ | ۲٫۱ |
| (ج) | ۱٫۷۵ | ۶٫۱ | ۴٫۶ |
| (هـ) | ۳۸٫۳ | ۰٫۲۷ | ۰٫۲۰ |

## فصل ۲۳

۲۳ـ۱. (الف) *فلوئورسانی* فرایندی است که به وسیلهٔ آن یک اتم برانگیخته، با نشر تابش الکترومغناطیسی به حالت آسایش برمی‌گردد.
(ج) *تبدیل درونی*، آسایش ناتابشی یک مولکول از پایین‌ترین تراز ارتعاشی یک حالت الکترونی برانگیخته به بالاترین تراز ارتعاشی حالت الکترونی پایین‌تر است.
(هـ) *جابه‌جایی استوکس* عبارت است از تفاوت بین طول‌موج تابش به‌کار رفته برای برانگیختن فلوئورسانی و طول‌موج تابش نشر شده.
(ز) *خودفرونشانی* هنگامی تحقق می‌یابد که تابش فلوئورسانی یک مولکول آنالیت برانگیخته توسط مولکولی آنالیت نابرانگیخته، جذب شود. این فرایند به‌شدت فلوئورسانی منجر می‌شود.

۲۳ـ۳. ترکیباتی که نور فلوئورسانی نشر می‌کنند ساختارهایی دارند که سرعت آسایش ناتابشی را آن‌قدر کند می‌کنند که فرصت وقوع فلوئورسانی ایجاد شود. ترکیباتی که نور فلوئورسانی نشر نمی‌کنند، ساختارهایی دارند که آسایش سریع توسط فرایندهای ناتابشی را ممکن می‌سازند.

۲۳ـ۵. شکل ۲۳ـ۸ را ببینید. یک فلوئورسان‌سنج معمولاً متشکل از یک منبع نور، یک صافی یا تکفامساز برای انتخاب طول‌موج برانگیختگی، یک ظرف نمونه، یک صافی نشری یا تکفامساز و یک آشکارساز است. همچنین ممکن است یک آشکارساز مرجع برای نظارت و تصحیح افت و خیزهای شدت منبع نور موجود باشد. نشر معمولاً با زاویهٔ قائم نسبت به تابش فرودی، آشکارسازی می‌شود تا علامت فلوئورسانی به ماکسیمم برسد.

۲۳ـ۷. فلوئورسان‌سنجهای صافی‌دار معمولاً در مقایسه با طیف فلوئورسان‌سنجها حساسترند، زیرا صافیها نسبت به تکفامسازها از شدت تابش بزرگتری برخوردارند.

آنها همچنین اجازه می‌دهند تا آشکارساز به نمونه نزدیکتر قرار داده شود، بنابراین، بزرگی علامت را افزایش می‌دهند.

۲۳ـ۹. (الف) برانگیختگی فلوئورسانی معمولاً شامل انتقال یک الکترون به حالت ارتعاشی بالای یک حالت الکترونی بالاتر است. آسایش به یک حالت ارتعاشی پایین‌تر این حالت الکترونی، بسیار سریعتر از آسایش فلوئورسانی صورت می‌گیرد. هنگامی‌که فلوئورسانی تحقق می‌یابد، انتقال به یک حالت ارتعاشی بالای حالت پایه یا به یک حالت ارتعاشی بالای یک حالت الکترونی که روی حالت پایه قرار دارد، انجام می‌شود. چنین جهشهایی شامل انرژی کمتری در مقایسه با انرژی برانگیختگی است. بنابراین، طول‌موج تابش نشری بلندتر از طول‌موج برانگیختگی است.

(ب) برای طیف فلوئورسنجی، علامت تجزیه‌ای $F$ با رابطهٔ $F = ۲٫۳K'\varepsilon bcP_۰$ داده می‌شود. بزرگی $F$ و بنابراین حساسیت را می‌توان با افزایش شدت منبع $P_۰$ یا حساسیت ترانسدیوسر افزایش داد.

برای طیف نورسنجی، علامت تجزیه‌ای $A$ با رابطهٔ $A = \log P_۰/P$ داده می‌شود. افزایش $P_۰$ یا پاسخ آشکارساز به $P_۰$ با افزایش مشابهی در $P$ همراه است. بنابراین، نه نسبت تغییر می‌کند و نه علامت تجزیه‌ای تغییر می‌یابد. در نتیجه، هیچ‌گونه بهبودی در حساسیت با چنین تغییراتی همراه نیست.

۲۳ـ۱۰. ۵۳۳ mg قرص / کینین

۲۳ـ۱۲. ٪۰٫۱۷۰ وارفارین

۲۳ـ۱۳. (ج) $I_r = ۲۲٫۴c_{\text{NADH}} + ۰٫۰۷۰۰$ (د) $s_b = ۰٫۱۸۶$ و $s_m = ۰٫۳۴۰$

(هـ) $۰٫۵۴۰\ \mu$mol NADH / mL (و) $۰٫۰۰۵۲\ \mu$mol NADH / mL

## فصل ۲۴

۲۴ـ۱. در *طیف‌بینی نشر اتمی*، منبع تابش خود نمونه است. انرژی لازم برای برانگیختگی اتمهای آنالیت از شعله، کوره یا پلاسما تأمین می‌شود. علامت عبارت است از شدت اندازه‌گیری‌شدهٔ شعله در طول‌موج مورد نظر. در *طیف‌بینی جذب اتمی*، منبع تابش معمولاً یک منبع خطی مانند لامپ کاتدی توخالی است و علامت خروجی، جذب محاسبه‌شده از توان فرودی منبع و توان حاصل پس از عبور نور از میان نمونهٔ اتمی‌شده در منبع داغ است.

۲۴ـ۲. (الف) *اتمی‌کردن* فرایندی است که در آن یک نمونه، معمولاً در حالت محلول، تبخیر و تجزیه می‌شود تا بخار اتمی تولید کند.

(ج) *تعریض دوپلری* عبارت است از افزایش در پهنای خطوط جذب یا نشر اتمی

ناشی از اثر دوپلری که در آن اتمهایی که به سمت آشکارساز حرکت می‌کنند طول‌موجهایی را جذب یا نشر می‌کنند که اندکی کوتاهتر از طول‌موجهای جذب یا نشرشده توسط اتمهایی است که با زاویه قائم نسبت به آشکارساز حرکت می‌کنند. این اثر برای اتمهایی که از آشکارساز دور می‌شوند، برعکس است.

(ه) *پلاسما* یک گاز رساناست که شامل غلظت زیادی از یونها و یا الکترونهاست.

(ز) *بیرون‌پرانی* فرایندی است که در آن اتمهای یک عنصر، توسط بمباران با جریانی از یونهای گاز بی‌اثر که توسط یک پتانسیل الکتریکی زیاد به سمت کاتد شتاب داده شده‌اند، از سطح کاتد بیرون پرانده می‌شوند.

(ط) *تداخل طیفی* هنگامی در طیف‌بینی اتمی رخ می‌دهد که پیک جذب یا نشر یک عنصر در ماتریس نمونه با نوار آنالیت همپوشانی کند.

(ک) *بافر تابشی* جسمی است که به مقدار اضافی زیاد هم به استانداردها و هم به نمونه‌ها در طیف‌بینی اتمی افزوده می‌شود تا از اثر قابل توجه وجود آن جسم در ماتریس نمونه بر نتایج جلوگیری کند.

(م) *عامل حفاظتی* در طیف‌بینی اتمی جسمی مانند EDTA یا ۸-هیدروکسی کینولین است که کمپلکسهای پایدار اما فرّاری با کاتیون آنالیت تشکیل می‌دهد ، بنابراین، از تداخل آنیونهایی که با آنالیت، گونه‌های نافرّار تشکیل می‌دهند جلوگیری می‌کند.

**۲۴-۳.** در طیف‌بینی نشر اتمی، علامت تجزیه‌ای توسط اتمها یا یونهای *برانگیخته* تولید می‌شود، در حالی‌که در جذب اتمی علامت از جذب توسط گونه‌های *نابرانگیخته* ناشی می‌شود. نوعاً، تعداد گونه‌ها چندین مرتبهٔ بزرگی بیشتر از گونه‌های برانگیخته است. نسبت اتمهای نابرانگیخته به اتمهای برانگیخته در محیط داغ به‌طور نمایی با دما تغییر می‌کند. بنابراین یک تغییر کوچک در دما به تغییر بزرگی در تعداد اتمهای برانگیخته منجر می‌شود. با وجود این، تعداد اتمهای نابرانگیخته خیلی کم تغییر می‌کند، زیرا این اتمها به مقدار خیلی زیاد موجودند. بنابراین، طیف‌بینی نشری در مقایسه با طیف‌بینی جذبی به تغییرات دما حساستر است.

**۲۴-۵.** (الف) یون سولفات با Fe(III) کمپلکسهایی تشکیل می‌دهد که به راحتی اتمی نمی‌شوند. بنابراین غلظت اتمهای آهن در شعله در حضور یونهای سولفات کمتر است.

(ب) تداخل سولفات را می‌توان با روشهای زیر برطرف ساخت (۱) افزایش یک عامل رهاساز که با سولفات کمپلکسهایی تشکیل می‌دهد که از کمپلکسهای آهن پایدارترند، (۲) افزودن یک عامل حفاظتی مانند EDTA که با Fe(III) یک کمپلکس بسیار پایدار

اما فرّار تشکیل می‌دهد و (۳) استفاده از شعله‌ای با دمای زیاد (استیلن / اکسیژن یا استیلن / نیتروزاکسید).

۷ـ۲۴. ناخطی‌بودن از یونش اورانیم ناشی می‌شود که غلظت نسبی اتمهای اورانیم را کاهش می‌دهد. اتمهای فلزات قلیایی به‌سادگی یونیده می‌شوند و بنابراین غلظت زیادی از الکترونها را تولید می‌کنند که از یونش اورانیم جلوگیری می‌کند.

۹ـ۲۴. ۰٫۵۰۴ ppm Pb

۱۱ـ۲۴. (الف) منحنی $A$ در برابر mL استاندارد ($V_s$) یک خط راست است.

(ب) با نوآرایی قانون بیر خواهیم داشت

$$c_{Cr} = \frac{A}{ab} = \frac{A}{k}$$

غلظت کروم هر محلول با رابطهٔ زیر داده می‌شود.

$$c_{Cr} = \frac{c_x V_x + c_s V_s}{V_t} = \frac{A}{k}$$

که $c_x$ و $c_s$ غلظتهای کروم در مجهول و استاندارد و $V_s$ و $V_x$ حجمهای استاندارد و مجهول هستند. $V_t = V_x + V_s$. با نوآرایی معادلهٔ بالا خواهیم داشت

$$A = kc_s \frac{V_s}{V_t} + kc_x \frac{V_x}{V_t}$$

(ج) معادلهٔ به دست آمده در قسمت (ب) را می‌توان به شکل $A = mV_s + b$ نوشت، که

$$m = \text{شیب} = \frac{kc_s}{V_t}$$

$$b = \text{عرض از مبدأ} = \frac{kc_x V_t}{x_t}$$

(د) $\frac{b}{m} = \frac{kc_x V_x / V_t}{kc_s / V_t}$. حل برای $c_x$ می‌دهد

$$c_x = \frac{b}{m} \times \frac{c_s}{V_x}$$

(هـ) $m = ۸٫۸۱ \times ۱۰^{-۳}$ و $b = ۰٫۲۰۲$

$V_s + ۰٫۲۰۲ A = ۸٫۸۱ \times ۱۰^{-۳}$

(و) $s_m = ۴٫۱۱ \times ۱۰^{-۵}$ و $s_b = ۱٫۰۱ \times ۱۰^{-۳}$

(ز) ۲۸٫۰ ppm Cr

## فصل ۲۵

۱ـ۲۵. *عامل پوشاننده* یک واکنشگر کمپلکس‌ساز است که به طور گزینشی با یک تعداد بیشتری از اجزای محلول واکنش می‌دهد تا از تداخل آنها در یک تجزیه جلوگیری کند.

۲ـ۲۵. تبادلگرهای یونی مصنوعی اسید قوی، گروههای سولفونیک اسیدی متصل به مولکولهای رزین دارند. تبادلگرهای اسیدی ضعیف گروههای عاملی کربوکسیلیک اسید به جای گروههای سولفونیک اسید دارند.

۳ـ۲۵. (الف) $۱٫۷۳ \times ۱۰^{-۲}$ M (ب) $۶٫۴۰ \times ۱۰^{-۳}$ M
(ج) $۲٫۰۶ \times ۱۰^{-۳}$ M (د) $۶٫۸۹ \times ۱۰^{-۴}$ M

۵ـ۲۵. (الف) ۷۵ mL (ب) ۴۰ mL (ج) ۲۲ mL

۷ـ۲۵. (الف) ۱۸٫۰ (ب) ۷٫۵۶

۹ـ۲۵. (الف) ۱٫۵۳ (ب) $[HA]_{aq} = ۰٫۰۱۴۷$ ، $[A^-]_{aq} = ۰٫۰۳۷۸$
(ج) $۹٫۷ \times ۱۰^{-۲}$

۱۱ـ۲۵. (الف) ۱۲٫۴ meq $Ca^{2+}$/L (ب) $۶٫۱۹ \times ۱۰^{۲}$ mg $CaCO_3$/L

۱۳ـ۲۵. ۱۷٫۵۳ g از NaCl را در حدود ۱۰۰ mL آب حل کنید، محلول را از ستون پرشده با یک رزین تبادل کاتیونی به شکل اسیدی آن عبور دهید. ستون را با چند میلی‌لیتر آب بشویید، مایع حاصل از محلول اصلی و محلولهای حاصل از شستشو را در یک بالن حجم‌سنجی ۲ لیتری جمع‌آوری کنید. تا نشانه رقیق و خوب مخلوط کنید.

## فصل ۲۶

۱ـ۲۶. (الف) شویش فرایندی است که در آن، گونه‌ها توسط افزایشهای حلال تازه از درون یک ستون کروماتوگرافی شسته می‌شوند.

(ج) *فاز ساکن* در یک ستون کروماتوگرافی، جامد یا مایعی است که در جای خود تثبیت می‌شود. سپس فاز متحرک از روی یا از درون فاز ساکن عبور می‌کند.

(ه) *زمان بازداری* برای یک آنالیت عبارت از فاصله زمانی بین تزریق آن به ستون و ظهور پیک آن در انتهای دیگر ستون است.

(ز) *ضریب گزینش‌پذیری* $\alpha$ یک ستون برای دو گونه با معادله $\alpha = K_B/K_A$ داده می‌شود که $K_B$ نسبت تقسیم گونهٔ قویتر نگه‌داشته شده B و $K_A$ نسبت متناظر برای

مادهٔ حل‌شدهٔ A است که با قدرت کمتری نگه‌داشته می‌شود.

۲۶ـ۳. در کروماتوگرافی گاز ـ مایع، فاز متحرک یک گاز است، در حالی‌که در کروماتوگرافی مایع ـ مایع، فازمتحرک یک مایع است.

۲۶ـ۵. تعداد بشقابکها در ستون را می‌توان با اندازه‌گیری زمان بازداری $t_R$ و پهنای قاعدهٔ پیک آن تعیین کرد. سپس تعداد بشقابکهای $N$ با معادلهٔ $N = ۱۶\ (t_R\ /\ W)^۲$ داده می‌شود.

۲۶ـ۶.

(الف)

| پیک | $N$ |
|---|---|
| A | ۲۷۷۵ |
| B | ۲۴۷۲ |
| C | ۲۳۶۳ |
| D | ۲۵۲۳ |

(ب) $\bar{N} =$ ۲٫۵ × ۱۰<sup></sup>

(ب) بشقابک $\bar{N} = ۲٫۵ \times ۱۰^۳$ $\quad s_N = ۰٫۲ \times ۱۰^۳$

(ج) ۰٫۰۰۹۷ cm

۲۶ـ۸.

| پیک | (الف) $K'$ | (ب) $K$ |
|---|---|---|
| A | ۰٫۷۴ | ۶٫۲ |
| B | ۳٫۳ | ۲۷ |
| C | ۳٫۵ | ۳۰ |
| D | ۶٫۰ | ۵۰ |

۲۶ـ۹. (الف) ۰٫۷۲ (ب) ۱٫۱ (ج) ۱۰۸ cm (د) ۶۲ min

۲۶ـ۱۰. (الف) ۲٫۵ (ب) ۲٫۰ cm

۲۶ـ۱۴. (الف) $K'_۱ = ۴٫۳$ $\quad K'_۲ = ۴٫۷$ $\quad K'_۳ = ۶٫۱$

(ب) $K_۱ = ۱۴$ $\quad K_۲ = ۱۵$ $\quad K_۳ = ۱۹$

(ج) $\alpha_{۱,۲} = ۱٫۱۱$

۲۶ـ۱۵. (الف) $K'_M = ۲٫۵۴$ $\quad K'_N = ۲٫۶۲$

(ب) $\alpha = ۱٫۰۳$ (ج) بشقابک $۱٫۸ \times ۱۰^۴$

(د) $۱٫۸ \times ۱۰^۲$ cm (هـ) ۹۱ min

## فصل ۲۷

۲۷ـ۲. تزریق کند نمونه در کروماتوگرافی گازی به پهن‌شدگی نوار و تفکیک کمتر منجر می‌شود.

۲۷ـ۴. در *برنامه‌ریزی دمایی*، دمای ستون به‌طور خطی یا طی مراحلی ضمن انجام شویش، افزایش می‌یابد. برنامه‌ریزی دمایی همان‌گونه که در شکل ۲۷ـ۷ ج نشان داده شده است، اغلب به جداسازیهای بهتر در زمانهای کوتاهتر منجر می‌شود.

۲۷ـ۵. $N$ با افزایش کارایی ستون، زیاد می‌شود. $H$ با افزایش کارایی ستون، کاهش می‌یابد.

۲۷ـ۷. در *ستونهای لوله‌ای باز*، فاز ساکن بر روی سطح داخلی یک لولهٔ مویین نگه‌داشته می‌شود، در حالی‌که در ستونهای پرشده، فاز ساکن روی ذرات موجود در یک لولهٔ شیشه‌ای یا فلزی نگهداری می‌شود. ستونهای لوله‌ای باز که فقط در کروماتوگرافی گازی و سیال فوق بحرانی کاربرد دارند، شامل تعداد بسیار زیادی بشقابک‌اند که جداسازیهای سریع گونه‌هایی راکه ارتباط نزدیکی دارند، ممکن می‌سازند. عیب آنها ظرفیت کم نمونه است.

۲۷ـ۸. (الف) پاشش عبارت است از فرایند خارج‌کردن یک گاز حل‌شده از یک مایع با عبور یک گاز بی‌اثر از درون مایع.

(ج) در *شویش تک‌توانی*، ترکیب حلال در طول شویش ثابت نگه‌داشته می‌شود.

(ز) *پرکننده‌های فاز پیوندی* گروههای آلی دارند که به طریق شیمیایی به ذرات سیلیس پیوند شده‌اند.

۲۷ـ۹. (الف) دی‌اتیل اتر، بنزن، $n$ـهگزان

۲۷ـ۱۰. (الف) اتیل استات، دی‌متیل‌آمین، استیک اسید

۲۷ـ۱۱. در *کروماتوگرافی جذب سطحی*، جداسازیها براساس *تعادلهای جذب سطحی* بین اجزای نمونه و یک سطح جامد قرار دارند. در کروماتوگرافی تقسیمی، جداسازیها براساس *تعادلهای توزیع* بین دو مایع امتزاج‌ناپذیر استوار است.

۲۷ـ۱۳. *صافی ژلی* نوعی از کروماتوگرافی اندازه طردی است که در آن پرکننده‌ها، آب‌دوست و شوینده‌ها، آبی‌اند. این روش برای جداکردن ترکیبات قطبی با وزن مولکولی زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرد. *کروماتوگرافی ژل ـ تراوا* نوعی از کروماتوگرافی اندازه طردی است که در آن پرکننده‌ها آب‌گریز و شوینده‌ها غیرآبی‌اند. این روش برای جداکردن گونه‌های ناقطبی با وزن مولکولی زیاد به‌کار می‌رود.

۲۷ـ۱۵.

| مساحت پیک | ٪ موجود |
|---|---|
| ۱۶٫۴ | ۲۲٫۹ |
| ۴۵٫۲ | ۴۸٫۵ |
| ۳۰٫۲ | ۲۸٫۷ |

مرکز نشر دانشگاهی
www.iup.ir

چاپ ششم اصول شیمی تجزیه متن خلاصه‌شده‌ای از کتاب مبانی شیمی تجزیه (از انتشارات مرکز نشر دانشگاهی) است. خوانندگان عمدهٔ این کتاب درسی دانشجویان رشته‌های پزشکی، زیست‌شناسی، زمین‌شناسی، فنی و مهندسی‌اند که حضورِ آنها در شیمی تجزیه فقط به یک درس مقدماتی در یک نیمسال محدود می‌شود.

مطالب این کتاب هم جنبه‌های مبانی و هم عملی تجزیهٔ شیمیایی را در بر می‌گیرد. سه فصل اول مقدمه‌ای بر رشتهٔ شیمی تجزیه و مروری بر استوکیومتری بنیادی و شیمی تعادلی است. سپس صحّت، دقّت و کاربردهای آماری در مورد برخورد با داده‌ها در فصلهای ۴ و ۵ بررسی می‌شود. فصل ۶ بازنگری خلاصه‌ای از نظریه و کاربرد روشهای وزن‌سنجی تجزیه در اختیار می‌گذارد. یک روش اسلوبمند برای حل مسائل تعادلهای چندگانه و بررسی اثر الکترولیتها بر تعادلها در فصلهای ۷ و ۸ ارائه می‌شود. در فصلهای ۹ تا ۱۷ اصول نظری و عملی روشهای تیترسنجی تجزیه بررسی می‌شود. دو فصل بعدی به روشهای الکترو آنالیتیکی اختصاص یافته است. فصلهای ۲۰ تا ۲۴ مطالبی در روشهای طیف‌بینی مختلف تجزیه در اختیار می‌گذارند. در فصلهای ۲۵ تا ۲۷ جداسازیهای شیمیایی بررسی می‌شود که فصل ۲۵ به استخراج و تبادل یونی و فصلهای ۲۶ و ۲۷ به کروماتوگرافی اختصاص یافته است. در پایان، فصلهای ۲۸ و ۲۹ مباحث مربوط به وسایل و انجام عملیات تجزیهٔ شیمیایی و روشهای کاری مبسوط برای انجام تجزیه‌های گوناگونی را در اختیار می‌گذارند.

۹۱۰۰ تومان

شابک: ۱-۱۱۷۹-۰۱-۹۶۴